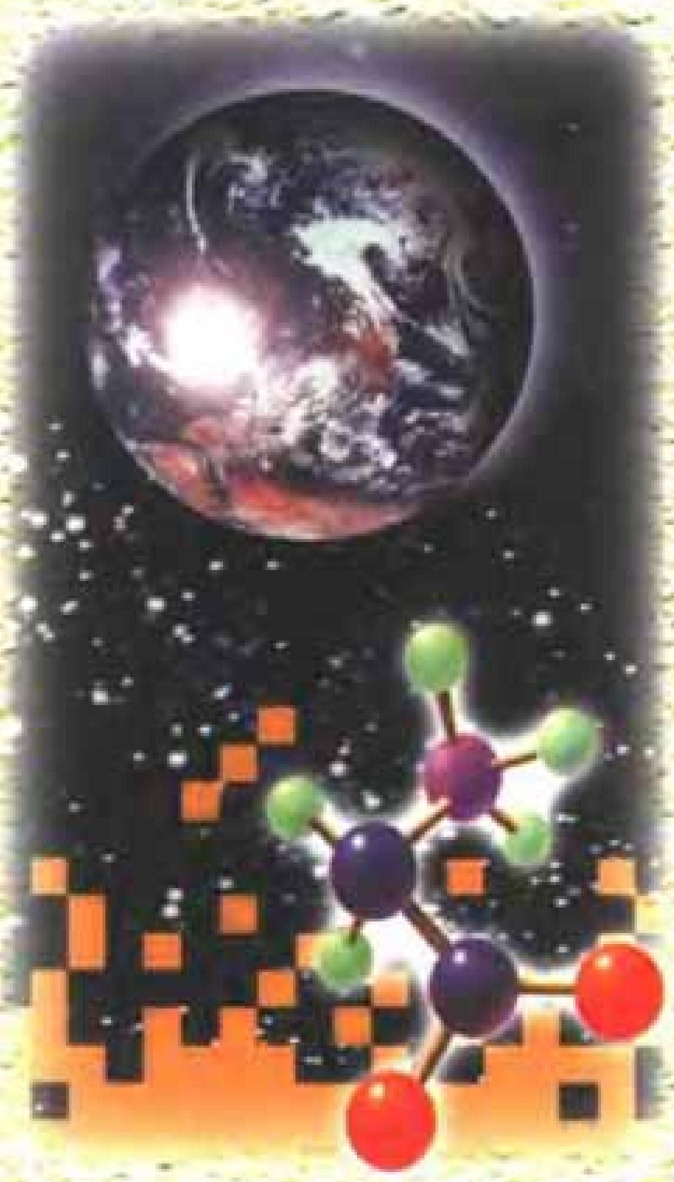


普通高等教育
“九五”国家级重点教材

中国科学院研究生教学丛书

高等地球化学

中国科学院地球化学研究所 编

科学出版社

中国科学院研究生教学丛书

高等地球化学

中国科学院地球化学研究所　编

科学出版社

2000

内 容 简 介

本书是《中国科学院研究生教学丛书》之一，是中国科学院地球化学研究所、广州地球化学研究所和兰州地质研究所多年科研工作的总结，反映了国内外20年来地球化学主要领域的研究成果和进展。本书是在原为研究生授课的讲义基础上编写的，为教学需要，对地球化学的原理和方法也做了适当介绍。

本书是培养地球科学研究生的一本重要教材，也可供有关科技人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

高等地球化学/中国科学院地球化学研究所编-北京：科学出版社 1998.11
(中国科学院研究生教学丛书)
ISBN 7-03-006596-4

Ⅰ.高… Ⅱ.中… Ⅲ.地球化学 Ⅳ.P59

中国版本图书馆CIP数据核字(98)第05739号

科学出版社 出版
北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717
源海印刷厂 印刷
科学出版社发行 各地新华书店经销
*
1998年11月第 一 版 开本:787×1092 1/16
2000年11月第二次印刷 印张:31 3/4
印数:1 401—2 900 字数:730 000

定 价:59.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换(北燕))

《中国科学院研究生教学丛书》总编委会

《中国科学院研究生教学丛书》地学学科编委会

《中国科学院研究生教学丛书》序

在21世纪曙光初露，中国科技、教育面临重大改革和蓬勃发展之际，《中国科学院研究生教学丛书》——这套凝聚了中国科学院新老科学家、研究生导师们多年心血的研究生教材面世了。相信这套丛书的出版，会在一定程度上缓解研究生教材不足的困难，对提高研究生教育质量起着积极的推动作用。

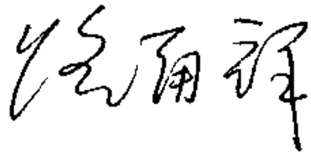
21世纪将是科学技术日新月异，迅猛发展的新世纪，科学技术将成为经济发展的最重要的资源和不竭的动力，成为经济和社会发展的首要推动力量。世界各国之间综合国力的竞争，实质上是科技实力的竞争。而一个国家科技实力的决定因素是它所拥有的科技人才的数量和质量。我国要想在21世纪顺利地实施“科教兴国”和“可持续发展”战略，实现小平同志规划的第三步战略目标——把我国建设我中等发这国家，关键在于培养造就一支数量宏大、素质优良、结构合理，有能力参与国际竞争与合作的科技大军。这是摆在我国高等教育面前的一项十分繁重而光荣的战略任务。

中国科学院作为我国自然科学与高新技术的综合研究与发展中心，在建院之初就明确了出成展出人才并举的办院宗旨，长期坚持走科研与教育相结合的道路，发挥了高级科技专家多，科研条件好，科研水平高的优势，结合科研工作，积极培养研究生；在出成果的同时，为国家培养了教以万计的研究生。当前，中国科学院正在按照江泽民同志关于中国科学院要努力建设好“三个基地”的指示，在建设具有国际先进水平的科学研究基地和促进高新技术产业发展基地的同时，加强研究生教育，努力建设好高级人才培养基地，在肩负起发展我国科学技术及促进高新技术产业发展重任的同时，为国家源源不断地培养输送大批高级科技人才。

质量是研究生教育的生命，全面提高研究生培养质量是当前我国研究生教育的首要任务。研究生教材建设是提高研究生培养质量的一项重要的基础性工作。由于各种原因，目前我国研究生教材的建设滞后于研究生教育的发展。为了改变这种情况，中国科学院组织了一批在科学前沿工作，同时又具有相当教学经验的科学家撰写研究生教材，并以专项资金资助优秀的研究生教材的出版。希望通过数年努力，出版一套面向21世纪科技发展，体现中国科学院特色的高水平的研究生教学丛书。本丛书内容力求具有科学性、系统性和

基础性，同时也兼顾前沿性，使阅读者不仅能获得相关学科的比较系统的科学基础知识，也能被引导进入当代科学研究的前沿。这套研究生兼学丛书，不仅适合于在校研究生学习使用，也可以作为高校教师和专业研究人员工作和学习的参考书。

“桃李不言，下自成蹊。”我相信，通过中国科学院一批科学家的辛勤耕耘，《中国科学院研究生教学丛书》将成为我国研究生教育园地的一丛鲜花，也将似润物春雨，滋养莘莘学子的心田，把他们引向科学的殿堂，不仅为科学院，也为全国研究生教育的发展作出重要贡献。



前　言

本书是《中国科学院研究生教学丛书》之一。

地球化学是地球科学的重要分支学科之一，顾名思义，地球化学就是地球的化学，它是研究地球（包括部分天体）的化学组成、化学作用及化学演化的学科，是地学和化学边缘杂交的产物。

随着社会和科学技术的迅速发展，当代地球化学的研究范围和研究课题不断扩大，在矿产资源和能源的寻找与开拓，人类生活、生存环境与健康，自然灾害的研究与防治，以及地球科学基础理论的研究与应用等各方面起着越来越大的作用。地球化学的理论和方法不仅在地球科学各分支领域方面，而且在有关学科（如环境科学和材料科学）都得到了广泛的应用。因此，近年来地球化学发展迅速。

本书是基于中国科学院地球化学研究所、广州地球化学研究所和兰州地质研究所多年科研和研究生教学的实践，在原为研究生讲授地球化学课程讲义的基础上编写，力图总结这三个研究所和国内在地球化学各主要领域的研究成果和国际近 20 年来地球化学的发展及重要成果，同时考虑到教学的需要，对地球化学的基本原理和方法也做了适当的介绍。

本书的编写提纲由涂光炽教授审定。书稿各章分别由下列同志执笔：绪论：涂光炽；第一章和第五章：赵振华；第二章：欧阳自远；第三章：郑海飞；第四章：张哲儒；第六章：朱炳泉；第七章：卢焕章；第八章：胡瑞忠、张乾、陈福、杨卫东和刘晓春；第九章：傅家谟和盛国英；第十章：洪业汤；第十一章：王先彬。全书由张哲儒、彭汝明统编和终审。

由于笔者水平有限，故错误与不足之处难免，敬希读者批评指正。

编者

目　录

一些古海洋生物贝壳的氧、碳同位素组成可以示踪古海水温度，成为研究古环境、古气候的重要手段。

上述几个实例清楚地说明了地球化学的示踪意义，即主要借助于微量元素、稀土元素和同位素等手段探索过去的世界。可以说，这是通过微观方法解决宏观问题的重大尝试及探索。尽管无论在理论、方法、技术上都存在不完备之处，有待充实、完善和改进，但应当承认，这些地球化学示踪是难以用其它示踪取代的。

下面作者试图剖析十余年来在地球化学领域所取得的若干重要成就。需要着重指出的是，这里只能就若干而不是许多重要成就作出评述，原因一是篇幅所限，二是受作者的接触面所制约。从一个侧面看，若干重要进展既反映了地球化学若干前缘，也是目前国内外一些学者所关注的问题。

第一节　陨石冲击坑的较多发现及研究

自 Alvarez 等 (1980)[6] 提出 K-T 边界陨石冲击事件后，寻找 K-T 边界陨石坑及其它陨石坑在世界范围内掀起了热潮。这从下述小统计可以看出：Grieve 和 Robertson[15] (1987) 给出的全球已知陨石坑总数是 116 个，而 8 年之后，即 1995 年，Grieve 等 (1995)[16]的统计是 150 个（包括若干由密集小陨石坑组成的陨石坑群）。Grieve 等认为这只能代表可以被发现的陨石坑中的少数。Grieve 等的统计表明，北欧、西澳和加拿大东部发现较多，这些地区研究程度较高，另外，也属稳定古老克拉通，后期地壳活动较少，陨石坑较易保存。据 Grieve 等，150 个陨石坑中，约 40%已有同位素年代学研究，但精确程度不一，多数陨石坑<200Ma，说明较老的陨石坑可能部分已被后期地质作用改造、覆盖或摧毁，寻找难度大。另外，<20km 直径的陨石坑也较少，与较小陨石坑更易受后期地质作用影响有关。由于地球表面陨石坑的形态面貌易被改造摧毁，不像月球及其它行星的陨石坑可长期保存其形貌特征，故 Grieve 等建议用冲击构造 (impact structure) 代替陨石坑或冲击坑 (impact crater)。

据 Grieve 等，近年来新的冲击构造被发现的频率是 3～5 个/年，这是一个引人注目的频率。十分遗憾的是，在 Grieve 等编制的全球冲击构造分布图上，加拿大含 24 个，美国 23 个，俄罗斯 19 个，而中国则一个冲击构造也没有（绪图 1)。原因不外是：一些国家重视冲击构造的基础研究，因而发现也较多；我国学者比较强调从形态地貌特征出发，以发现和研究陨石坑，而对冲击作用本身研究重视不够；我国中新生代构造岩浆活动频繁剧烈，不利于冲击构造的保存等。

在地球和行星演化过程中，来自外部的冲击及冲击产物无疑会起一定作用，但作用有多大，影响有多广，尚待更深入细致地研究。目前较多的兴趣会聚在下述两个问题上：

一是十多年前 Alvarez 提出的，导致全球大范围 K-T 边界出现 Ir 异常的冲击构造是否存在？存在于何处？

目前，倾向性的意见指向墨西哥的浅海 Chicxulub 盆地，它的直径 200～300km，被 300～1000m 厚的沉积物覆盖。早在 50 年代这个盆地的重磁异常就吸引了石油公司的注意。三个钻孔曾钻到具火山岩结构的岩石，另一些钻孔遇到了数百米厚的角砾堆积。1980 年，石油公司的一位地球物理学家已认识到 Chicxulub 盆地可能是冲击构造，但不排除火



绪图 1　世界冲击构造分布简图[16]

山口成因的可能。

主要是 90 年代发表的一系列成果使 Chicxulub 盆地的天体冲击成因有了更多佐证。Sharpton 等（1992）[27]、Blum 等（1993）、Schuraytz（1994）等从基底岩石学及其高异常 Os、Rh、Ir 含量等论证了冲击成因，如基底岩石含冲击石英、基底岩石 Ar^{40}-Ar^{39}年龄及飞溅到海地及墨西哥北部的粘土-玻璃球粒等都给出了 K-T 边界年龄等。当然，继续存在火山成因观点（Megehoff 等，1994）[22]。

目前，有关Chicxulub 盆地冲击事件的讨论有向纵深发展的趋势。Sharpton (1992)[27]提出，Chicxulub 盆地可能是 10 亿年来地球表面形成的最大冲击构造。Pope (1994)[24]等从另一角度，即环境效应讨论了这一冲击事件。由于 Chicxulub 盆地基底岩石含大量石灰岩和石膏层，它们在天体剧烈冲击下，产生冲击去气作用，巨量 CO_2、SO_2 等气体被释放到大气层中，其量之大远远超过工业革命以来由于人类活动所产生的 CO_2、SO_2 等气体。可以说，围绕 K-T 边界冲击事件和 Chicxuluh 盆地冲击构造的讨论正处于方兴未艾的阶段。

另一讨论热点是世界最大铜镍硫化物矿床所在地的加拿大 Sudbury 构造。从 Dietz[9]于 1964 年提出它的天体冲击成因后，已经出版了一些专著和发表了不少文章，支持与反对这一论述。作者在此处不拟详加评述，但需说明两点：

一是作者曾两次去 Sudbury 参观，并多次请教于矿山地质人员。矿山地质人员是最讲求实际效果与经济效益的。有意思的是，作者所遇到的矿山地质人员都支持矿床形成与冲击事件存在一定联系的观点。

二是除了早期区域地质、岩石学、矿物学研究指出了冲击锥、冲击角砾岩、冲击石英等的存在与广泛分布外，近年的同位素地球化学工作也支持了冲击成因。较早，Faggant 等（1985）[12]运用 Nh 同位素论证了 Sudbury 杂岩的冲击成因。最近，Diekin 等（1992）[8]运用 Re-Os 法，主要是 $^{187}Os/^{188}Os$ 论证了 Sudbury 杂岩的壳源性质及铂族元素也来源于

绪 论

——兼论地球化学领域近十余年来的若干重要进展

地球化学是研究地球及有关天体化学组成、化学作用及化学演化的学科。它与地质学、地球物理及大地测量一起，组成固体地球科学的四个支柱。它大致成型于本世纪30年代，主要在二次世界大战后，特别是60年代后获得了快速而重要的发展。这里我们先试图讨论一下地球化学的作用及使命，再进而剖析近十余年来在这一领域所取得的若干主要成就。

地球化学的理论与方法在找矿、矿床评价、矿石组成研究及综合利用等方面的应用等在地学工作者中已是人所共知，这里不再阐述。但在文献与教材中对地球化学的示踪作用却强调不够。在地球及其各圈层发育与演化的历史长河中，对人类来说，过去的45亿年是既看不见也摸不着的。但目前我们对地球及其演化所掌握的情况，所获得的知识，所认识的规律等较二、三十年前已丰富很多，应当说，这得益于地球化学研究及其所起到的示踪作用。这里且举例说明这种示踪作用。

人们都承认，60年代后期板块构造理论的兴起是固体地球科学发展中的重要里程碑。板块运动假说起源于洋底扩张的发现，而洋底扩张之所以被认识和肯定下来主要归功于扩张两侧磁极倒转及洋底玄武岩同位素年龄逐渐偏老两项重要观察测试结果。可以说，洋底扩张的确立是地球物理与地球化学密切结合的产物，而地球化学主要发挥了示踪作用，即追踪了太平洋底从现在一直到约2亿年前这一段时间的演化。

又如稀土元素由于它们较大的化学稳定性可以从一个侧面起示踪作用。在风化运移过程中，REE溶解度很低，如它们在海水中的浓度仅为10^{-12}数量级（Haskin and Pasten，1979）[17]，REE大量保存于碎屑矿物中。另外，沉积成岩和低级变质作用中，REE的分馏作用不强，因此，某一地质时代沉积物中REE含量与分布大致可以反映源区上地壳的REE含量与分布。根据Taylor等（1981）[28]的工作，太古宙和太古宙后沉积岩REE含量与分布存在显著差别，这说明太古宙及之后的上地壳在物质组成上存在区别。

铂族元素也可以起示踪作用。Alvarez等（1980）[6]提出，在白垩纪-第三纪交界时期，即相当于6500万年前，曾发生小天体撞击地球事件，并导致恐龙消失。他的主要依据是K-T过渡层数毫米厚的粘土层中Ir含量与球粒陨石Ir含量相当，大大超过了地壳的Ir含量。这种Ir异常在世界不少地方的K-T交界处都被发现，很难用区域事件（如基性火山喷发）来解释。这种全球范围K-T边界的Ir异常示踪了一种可波及全球地表的事件。

人们利用碳同位素和生物标志化合物等手段对比石油和生油岩，实质上，这也是有机地球化学领域中的一项示踪研究，即从现在探明的储油层中的石油追溯到生油岩中的分散有机质。

壳源岩石。

第二节 对地球深部物质组成的了解逐渐深化

地球内部圈层结构的研究主要依靠地球物理理论及方法手段，特别是地震波理论与方法。研究地球深部物质组成、存在状态等则主要是地球化学的任务。

过去10余年来国内外都出版和发表了不少有关地幔岩包体的专著与文章，成果累累，这里不赘述。地幔岩及地幔矿物研究可以带来一些关于地球深部的信息。但也应看到，包体来源最深不超过300km，只能达到上地幔上部。因此，地幔岩包体研究不能反映整个地幔物质组成。

近年来高温高压实验有了突破性进展，可以模拟包括地核内部的整个核幔物质组成及其演化。当然，这种模拟必须结合地震波及其它地球物理资料，才能得出合理的解释。主要通过美、日、德等国的高温超高压实验室的努力，目前对地球深部物质组成的认识已有了一定程度的共识。

1. 地幔的主要组成矿物，镁（铁）硅酸盐的相变是地球深部物质存在及演变的关键所在。随着温度和压力的增大，即深度的加大，镁硅酸盐矿物从橄榄石（α相）转变为β相、γ相（具尖晶石结构）和具钙钛矿结构。每一次相变均伴随晶体结构紧密堆积程度的加大，如由橄榄石相转变到尖晶石相，矿物比重增加6%，而由尖晶石相转变为钙钛矿相，比重又增大8%。最重要的相变带是具尖晶石结构的镁硅酸盐转变为钙钛矿相，它大致相当670km深度，即上下地幔之间。上述镁硅酸盐相变的发生均伴随相应的地震波速的改变。除镁硅酸盐矿物外，上地幔还赋存辉石、石榴子石等矿物。绪表1表示地幔上部矿物相及它们与深度、压力之间的关系。

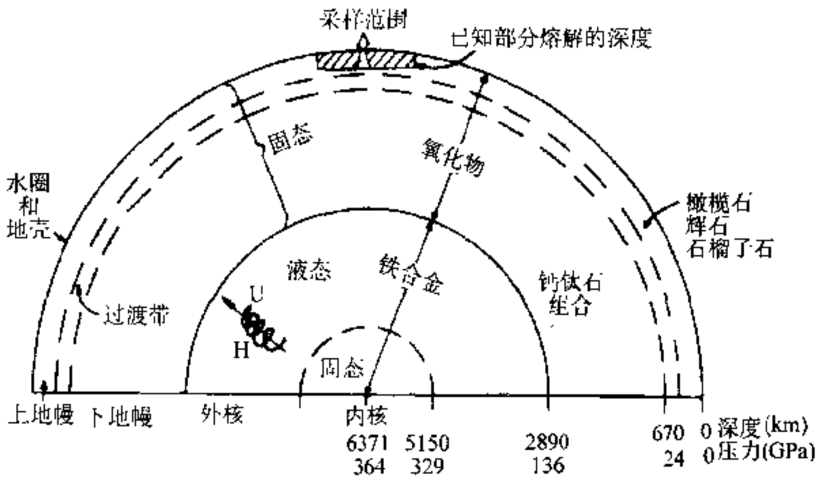
绪表1 地幔上部（0～800km）矿物相组成

压力（GPa）	橄榄石组分	深度（km）
0	橄榄石相 $^{VI}(Mg, Fe)_2{}^{IV}SiO_4$	0
10	橄榄石β相	200
	橄榄石γ相（尖晶石结构）	400
20	镁方铁矿＋具钙钛矿结构之镁硅酸盐	600
	$^{VI}(Mg,Fe)O+{}^{VIII-XII}(Mg,Ca){}^{VI}(Si,Fe,Al)_3$	800
30		

（据U. S. SEDI Coordinating Committee，1993）

2. 在过去，相当长时期对地核物质组成的认识是铁板一块的铁镍合金。这一认识现已发生很大改变。从地震波分析，地核密度应小于铁镍合金，即应有一部分轻元素参加到地核的组成中。最近发表的Allegre（1995）[5]等的计算，地核含Si 7.35%、S 2.30%、O 4.10%。外核为液态，与地球磁场密切相关，内核则仍为固态。绪图2示地球大致的圈层结构。

这里，简略补充关于核幔之间的“D”层的讨论。D层显示从地幔到地核的过渡带，它本身的物质组成及热结构十分不均一，而且变化多，目前只处于初步探索阶段。据



绪图 2　地球圈层结构

（据 U. S. SEDI Coordinating Committee，1993）

Wysession（1995）[31]，D 层热状态的改变十分剧烈，可以超过 1 500℃。另外，镁硅酸盐矿物从具钙钛矿结构分解为两种高压氧化物相，即斯石英和镁方铁矿(Mg，Fe)O(magnesiowustite)。

3. 地幔柱（mantle plume）的假说在 60 年代提出时主要基于太平洋火山链岛屿的观察及同位素年代学研究。目前，地幔柱的存在似已被固体地球科学界所接受，但关于它们的形成机制、形成深度及其与大面积暗色岩（如我国西南的峨眉山玄武岩）之间的关系则存在着很大争论。最近，还出现了起源于核幔边界的存在于 80～120Ma 之间的超级地幔柱的说法。这一超级地幔柱导致同一时期西太平洋广泛的洋底高原及火山链岛屿的形成、气温上升、海平面上升、大量黑色岩系及油气的形成等。

4. 在地球深部物质研究中，人们特别关注水及其它挥发份的含量及存在形式。因为，即使是十分少量 H_2O 的存在，可呈倍数地降低地幔岩石的粘度，可呈数量级地提高其导电率，对物性的影响是不可低估的。

不同学者测出的玄武岩玻璃和金伯利岩包体中 H_2O 含量是 $1.0\times10^{-4}\sim1.5\times10^{-4}$，岩石圈底部约 1.0×10^{-4}，到上下地幔过渡带可增至 1.0×10^{-3}。在橄榄石的各种相中，β相的 H_2O 含量可为橄榄石相的 20 倍，而辉石中的 H_2O 含量大于各种橄榄石相中的 H_2O 含量。不同学者对地幔 H_2O 含量估算不尽相同，但多认为大于地球表部水圈的 H_2O 含量。

第三节　某些岩石类型和矿床类型的时控性及突变性特征在期待更深入的研究

一些岩石类型如高镁的超基性火山熔岩——科马提岩主要产出于太古宇，环斑花岗岩类及与之有联系的斜长岩常在北半球的中元古界出现。若干矿床类型，如条带状铁矿 BIF 大多数赋存于太古宇和古元古界，一些与花岗岩类有关的钨锡矿床则多为晚古生代之后的产物，汞锑矿床一般成矿年龄多为中、新生代。在讨论这些岩石与矿床类型的时控性时，总体上应结合岩石圈的发育和演化，考虑地质背景、各种控制因素及保存条件

等（涂光炽，1988）[1][2]。围绕这些老问题常出现新的思路。

近来，人们在注意一些岩石类型和矿床类型的时控性时，也发现它们在某些地质时代的突变性或爆发性。以成矿作用为例，某些元素不成矿则已，一成矿便倾向于形成超大型矿床。可以举些实例。

矿床学界对铅锌矿床总是相提并论，有铅必有锌，有锌必有铅。但在太古宙和古元古代，锌并不和铅共生，分别组成具工业意义的矿床。锌在太古宙即成矿，但主要与铜共生，组成铜锌矿床，它们一般含铅量低，如辽宁红透山矿床。在全球范围内，铅成矿大致始于19亿年前，并与锌一起，组成锌铅矿床。但在13～19亿年间，全球各大洲都出现了若干超大型铅锌矿床，如澳大利亚的Broken Hill、Mt Isa、MacArthur River，南非的Gamsberg，加拿大的Sullivan，俄罗斯的Holodney，中国的东升庙，朝鲜的检德等。这些矿床的铅锌储量居世界前茅。它们在类型上十分相近，均属于热水沉积的SEDEX型，产于太古宇克拉通边缘的裂谷地带，赋存岩系为不同变质程度的碎屑岩系。矿床层状特征明显，其矿物及同位素组成亦类似。总体说，铅在19亿年前不露声色，不成矿，但在14～19亿年间却突然在全球各处形成若干重要超大型矿床，这是铅成矿的时控性和突变性。

稀土元素成矿也有类似情况。包括我国在内的世界若干太古宇中赋存的条带状铁矿床，其稀土元素总量甚低，多不足3.0×10^{-5}[30]，低于克拉克值。但到17～18亿年后，世界一些重要铁矿床中发现了高含量稀土，其工业价值大于铁，如白云鄂博铁矿中，各种类型矿石稀土含量达千分之几甚至百分之几，世界已知稀土储量的70%集中于此矿。著名于世的Olympic Dam综合矿床，虽以Cu-Au-U著称，但矿石实质上是含铁的各种角砾岩，铁的储量达到20亿吨。矿石中富铁部分稀土含量大于5.0×10^{-3}，故Olympic Dam除Cu、Au、U达超大型规模外，Fe和REE也应属超大型矿床。

涂光炽（1977）曾提出REE-Fe建造的概念。这种建造，无论其岩浆成因、沉积成因、变质成因或多成因，常多为中元古代产物。如昆明附近的迤纳厂、福建的政和均是实例。REE-Fe建造在中元古代的突发性发育无论从找矿和成矿理论研究角度均应引起重视。

第四节　低温地球化学

这里的低温是指在200℃或250℃以下的温度区间（包括常温常压及更低的温压条件）。说来奇怪，十多年前，地球化学和相邻学科学者们更多地考虑>250℃的领域，只是近些年来人们才更多地思考低温地球化学问题。

首先，看一下岩石学。火成岩和绿片岩相变质程度以上的变质岩形成温度>300℃，因此火成岩和变质岩岩石学家不会对低温地球化学感兴趣。沉积学家也甚少涉及100～200℃区间的地球化学研究。但一些十分重要的岩石学问题，如低级变质作用、退变质作用、埋藏变质、洋底喷流成岩成矿等常与低温地球化学领域有关，但研究程度相对薄弱。

长期以来人们对热液矿床（且不问热液性质和来源）的认识局限性也较大。不少矿床学家认为低温热液矿床只包括一些汞、锑、雄雌黄矿床及密西西比河谷型铅锌矿床等，其它的金属矿床，特别是贵金属矿床均被认为只能在高中温条件下才能形成。

低温地球化学领域之所以较长时期处于薄弱状态，原因主要是：

1. 过去大量的成岩成矿模拟实验，包括各种相平衡实验，都是在高中温条件下完成的，这样实验才较易达到平衡。由于人们习惯于从平衡的角度思考问题，而低温条件下的平衡实验不仅旷日持久，而且难于达到，这样，低温、非平衡态的地球化学研究也就冷落下来。

2. 过去的成岩成矿测温工作数据较少，不够完善，对温度的确定带有一定主观成分，如不少原生金矿床均被认为系高温热液矿床。经过近些年较确切测温手段的应用，人们才认识到大量金矿床是在中低温条件下形成的。

3. 长期以来人们对元素的活动性理解存在片面性。如金和铂族元素被认为是十分稳定的元素，它们只是在高温条件下才能被萃取、搬运或从岩浆热液中析出。近来年大量野外观察和实验证实了在一定条件下贵金属、稀土元素等在低温和甚低温环境中均可呈现活动性，均可被活化、运移并形成矿床。如在世界范围内众多砂金矿产出于高寒冻土地带，附近并无原生金矿床，形成金矿的金可能部分呈胶态或溶解态高盐度富有机酸的冰水中被搬运[3]。若干不整合脉型铀矿床可富含金和钯，后二者也于低温条件下搬运和富集。赣粤等地的离子吸附型稀土矿床说明常温常压条件下稀土元素活化、运移及富集成矿的可能。甚至在南极的严峻冰冻气候条件下，一些陨石的稀土含量显示出异常，说明了它们的一定的活动性。近年来的大量测温工作说明众多铀矿床、非金属矿床（如重晶石、萤石、沸石、粘土等矿床）也是十分典型的低温热液矿床和低温热水沉积矿床。

4. 一些低温热液交代作用，过去被误认为高中温热液产物，如钠长石化、钾长石化常被认为是高中温交代蚀变作用。实际上一些与岩浆活动没有联系的长石交代作用产生于低温条件，如美国中西部、加拿大东部前寒武系与古生界大面积不整合面下的钾长石化。

第五节　围绕 CO_2 的讨论

近来年 CO_2 成为地球科学界与环境科学界共同关注的热点问题。CO_2 气藏是重要的气体矿产资源，CO_2 可以引发灾害（1986 年中非喀麦隆 Nyos 湖底 CO_2 的爆发导致近 2000 人死亡），CO_2 与若干金属矿床的形成有密切联系。更为关键的是人们逐渐了解到大气中 CO_2 含量与温室效应的紧密联系。目前，从全球变化的角度研究大气中 CO_2 是国际地学及生态环境重大研究课题，并已取得可喜进展。这里将不涉及当代全球变化中的 CO_2 问题，而着重从地球化学侧面探讨地球内部去气作用与 CO_2，地质历史中的 CO_2 含量变化等问题。

地球内部去气作用产生的 CO_2，按其来源或成因的不同大致可区分为：火山（岩浆）成因、变质成因（包括成岩成因）和冲击成因三大类，很可能存在其它尚未认识到的成因或来源的 CO_2。

近几年来对火山去气已可采取直接观察和测量的方法，并已获得一定效果[14]，但总地看，数据还很少，且多偏重陆上火山，代表性不足。综合观测及估算，Barner（1990）认为全球陆上与海底火山 CO_2 排放量为 1.1×10^{13}克分子量/年。其他学者的估算落入同一数量级，但较偏低。

含碳酸盐岩石在成岩和变质过程中可以产出和排放 CO_2。10 年前 Fyfe（1986）[13]提出

了变质成因CO_2是大气CO_2的重要来源、他并首次主张喜马拉雅碰撞造山及顺走滑断层都可产出CO_2。最近，Kerrick 和 Caldeira (1994) [18] 作了喜马拉雅造山带变质过程CO_2产出量的估算为10^{12}～10^{13}克分子量/年。其中一半可顺剪切带、断裂带逸散于大气中。他们还估算同时代的阿尔卑斯造山带在变质过程中大致可产出同等数量级的CO_2。目前，对变质成因CO_2尚无法进行测量，只能停留于推算阶段。

天外来客的冲击作用也能产出CO_2。冲击体的陨石虽来自地球之外，但所产出的CO_2却主要来自被冲击的地球浅部的碳酸盐岩石，故也可称之为地球内部去气作用。一个最新实例是关于墨西哥 Chicxulub 盆地冲击成因及冲击产出气体的讨论。目前，相当一部分学者认为Chicxulub 构造是 1980 年 Alvarez 提出的白垩纪-第三纪之交出现的天体冲击事件的直接见证。Sharpton (1992)[27]甚至认为它是近 10 多亿年来地球所受到的最剧烈撞击。Chicxulub 盆地的白垩系为浅海沉积，含大量的石灰岩和石膏。据 Pope 等的计算，冲击可导致瞬间释放高达10^{19}g 的CO_2，引起全球增温 4℃。白垩系中石膏含量虽逊于碳酸盐矿物，但冲击后形成酸雨所带来的短期气候效应可能要大于CO_2。

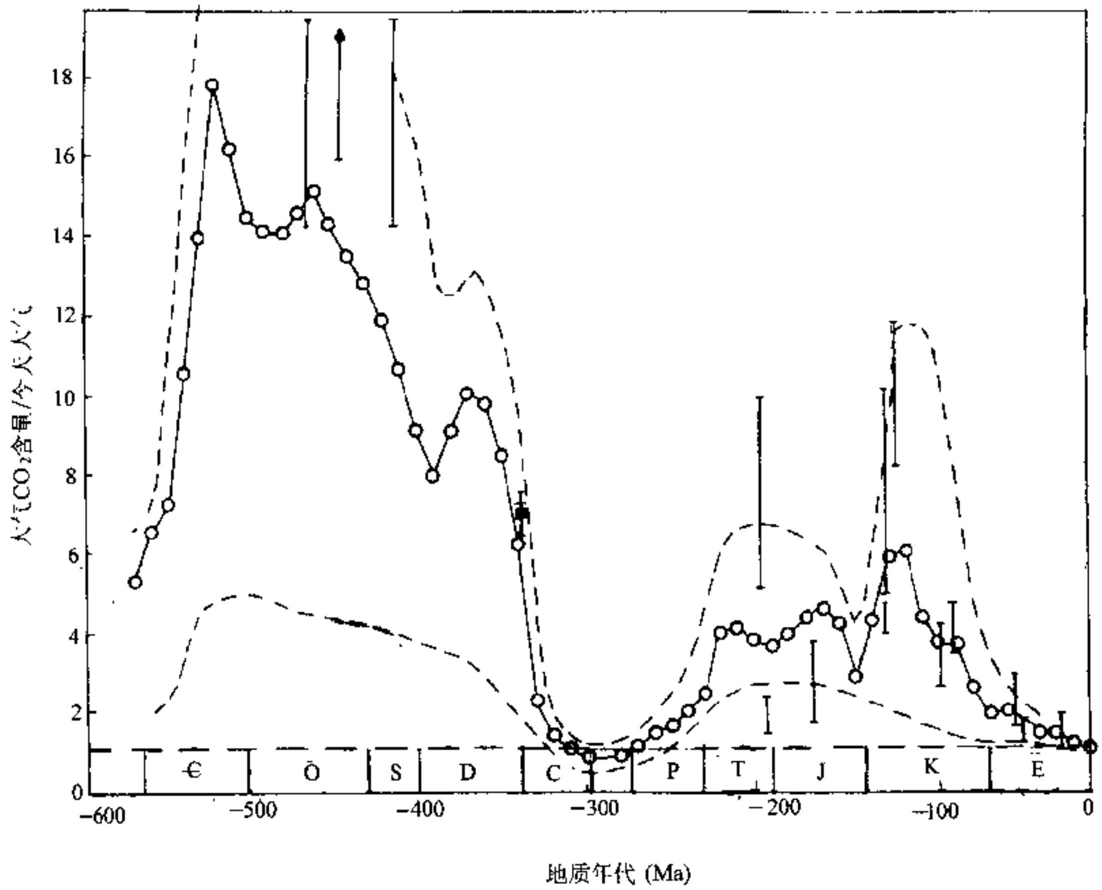
看来，地球内部去气作用与CO_2的关系研究，不同成因去CO_2作用等目前还只处于探索的起步阶段、定性阶段。这里，我们转向大气CO_2在地质历史的变化与影响的讨论。

反演CO_2的演化历史主要依据地质宏观分析、元素及矿物共生组合、热力学计算、地球化学模拟、稳定同位素测定等方法。太古宙大气显然具高含量CO_2，这与当时普遍而剧烈的火山活动与多期次变质有关。从地质宏观分析也可以得出同一结论，即太古宙地层中碳酸盐岩石含量甚低。如华北地区广泛出露的太古宇中，变质白云岩、大理岩均少见。这与元古宙、显生宙出现广泛而厚大的碳酸盐沉积形成鲜明对照。最近，Rye 等(1995)[26]根据古土壤剖面研究，认为新太古代～古元古代的 22～27.5 亿年间大气中CO_2含量约为今天的 100 倍。另一学者 Krupp 等 (1994)[20]根据对前寒武纪条带状硅铁建造 (BIF)，含黄铁矿、金、铀古砾岩，较晚出现的不含黄铁矿但含金的古砾岩，以及 19 亿年后才出现的红层中稳定矿物组合的热力学计算，认为 23.5 亿年前，大气几乎全为CO_2 ($P_{CO_2}\leqslant$ 1bar) 和N_2组成。Langford (1983)[21]则从元素共生论证了古大气组成的变化，他发现 20 亿年前形成的铀矿床，其铀矿物常含多量钍，而 20 亿年后形成的则基本不含钍。他认为导致铀钍共生突变为铀钍分离的关键因素是大气由缺氧富CO_2转化为富氧贫CO_2。这一转化时间持续约 4 亿年。上述近期研究，无论从宏观地质分析、矿物与元素共生关系、古土壤以及过去已进行过的微体古生物研究等均表明在 20 亿年前后大气发生了从富CO_2贫氧到贫CO_2富氧的突变。目前，地球化学界对此已基本取得了共识。

从 20 亿年前到目前，大气组成显然没有发生像 20 亿年前那样的剧变。大气主要由氧、氮组成，CO_2实质上是微量气体，但后者在不同地质时期依然波动较大。人们主要通过地球化学模拟和氧、碳同位素测定等方法探索显生宙大气CO_2含量问题。

这里，试举 Barber (1992) 的地球化学模拟为例。他的模拟考虑了大陆位置、面积、高度、洋壳增生、碳酸盐地层的形成与分布、陆生植物演化及风化剥蚀等一系列因素，他的模拟结果，即显生宙大气CO_2含量变化大致趋势，可参见绪图 3。

绪图 3 的纵坐标示大气CO_2含量(刻度示古大气CO_2为现代大气CO_2含量之倍数)，横坐标为地质年代，三条粗短线代表显生宙的三次冰期，即晚奥陶世、石炭-二叠纪与晚新生代。由一系列模拟值串起的联线（实线）是CO_2含量变化曲线。实线上下的虚线圈



绪图 3　显生宙大气 CO_2 含量变化趋势图
（据 Barber，1992）

定了一定范围，这是由于假定与计算的某些不确定因素引起的，上虚线代表古大气 CO_2 含量的可能最高值。短竖线系其他作者用其它方法（主要是稳定同位素）测定结果。从这一示意图解可以看出：

1. 显生宙大气 CO_2 含量以早古生代为最高，特别在寒武纪-奥陶纪之交，可能达到现今大气 CO_2 含量之 20 倍，中生代则以白垩纪为最高，达到现今大气 CO_2 含量之 8 倍左右。

2. 大气最低含量 CO_2 出现于石炭纪-二叠纪和包括第四纪在内的晚新生代，很可能前寒武纪最末期也具最低含量 CO_2，这三个地质时期都有大面积大陆冰川的分布。

值得注意的是上述古大气 CO_2 变化趋势用其它方法也可以得出。如 Clayton(1993)[7] 利用二次开发的大量干酪根的碳同位素数据得出几乎完全一致的结论，即早古生代具最高大气 CO_2 值，之后逐渐降低，而石炭纪-二叠纪和晚第三纪呈现最低峰。

新生代晚始新世大气 CO_2 含量有两个测定值。据 Kerrick 及 Caldeira (1994)[18]的报道，Freeman 和 Hags 根据浮游生物卟啉碳同位素测定，认为晚始新世大气 CO_2 含量为现今之 2 倍，而 Arthur 根据总有机质碳同位素，则得出了 6 倍的结论。

第六节　各种成矿作用之间的有机联系日益受到重视

用最简单的语言概括，成矿作用导致了在较小空间成矿物质的大量堆积。既然都涉及物质的富集规律，自然界的各种成矿作用，如煤、油气、金属矿床、非金属矿床及盐类矿床等的形成理应存在一定的内在联系。过去长时期内由于学科及业务分工的过细，无论中外均存在某种程度的单打一思想，因而，各种成矿作用之间的有机联系被忽视了，只是近年来人们才开始注意这一问题。

比如，多年来人们只强调成煤及成油气作用的差异性，前者为陆生植物就地堆积保存演化而成，而后者则系海陆生分散有机质经分解、运移，在有利圈闭中形成，因而含煤盆地不同于油气盆地，找矿方向各有特点。但煤和油气都主要是不同类型的有机物质，在某些条件下它们可能存在联系，这一点便被忽略了。在我国认识到一定地区的含煤地层（如新疆吐哈盆地侏罗系）还可以是重要的生储油气层不过是近十几年的事。

过去，天然气被认为与石油具相同成因，只是成油和成气“窗口”不同。近些年来的实践说明，除上述成因外，还存在着浅部生物成因气、深部无机成因气、煤成气及混合气等不同成因类型的天然气。

在一定条件下煤不仅与油气存在着成因联系，而且与金属成矿也可以有关联。一些煤层或煤系地层中存在着可供开采的铀和高度富集的锗。近年来煤中金及铂族矿化也在引起人们的注意，尽管它们目前尚无工业意义。

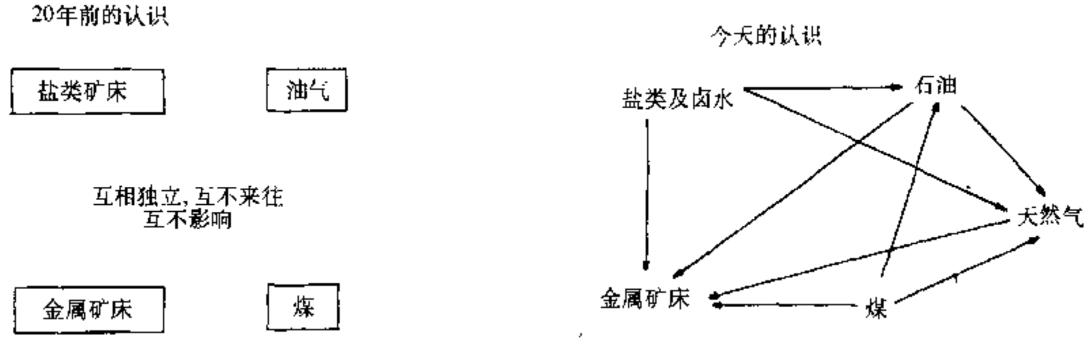
70年代人们已经认识到横贯荷兰、德国北部、波兰的欧洲二叠系煤成天然气具一定含量的汞，仅东德和波兰气中汞储量可达4000t，按我国标准，相当于四个大型汞矿床。同样，包括我国黔东汞矿在内的世界若干汞矿床的矿石气液包裹体中均找到了甲烷。涂光炽、傅家谟、施继锡及其他一些学者曾指出了贵州一些低温热液金属矿床，如黔东汞矿，在其形成过程中，油气可能起了搬运剂的作用。

涂光炽（1988）[2]提出了改造矿床与油气矿床在形成机制上的若干类似性；改造矿床的矿源层相当于油气矿床的生油层，金属在矿源层中的活化相当于油气的初次运移，而金属的运移相当于油气的二次运移。

盐类矿床与金属矿床及油气均可以有密切的联系，膏盐层不仅是油气藏的有利盖层，而且本身可以生油。膏盐层还是地下卤水的重要来源，而地下卤水既可以是金属的搬运剂，也可以是油气的搬运剂。

邯邢式铁矿与闪长岩类密切共生。闪长岩类侵人到中奥陶系的含膏盐碳酸盐地层时，卤族元素和碱金属被携出，并导致了闪长岩类的大规模钠长石化。铁矿化富集程度与钠长石化呈正相关。铁源于闪长岩类，但只有当后者被钠长石化时它才能被活化出来并富集成矿。

绪图4示20年前及今天人们对不同成矿作用之间关系在认识上的改变。



绪图 4　对不同成矿作用之间的联系在人们认识上的改变
箭头示一定的成因关系

第七节　超大型矿床形成机制中的地球化学制约

超大型矿床的寻找及研究在全球范围内形成热点主要是 80 年代后期开始的。1987 年在温哥华举行的 IUGG 大会将“超大型矿床的全球背景研究”列为 90 年代 12 个重点课题之一。这之前，1976 年南澳大利亚既巨大又综合又特殊的 Cu-Au-U-Ag-REE-Fe Olympic Dam 矿床的发现无疑在很大程度上刺激了固体地球科学界和矿业界对寻找和研究超大型矿床的关注。

超大型矿床的形成常较复杂，因素较多，需要多学科的综合探讨。地质背景、深部构造、沉积及岩浆演化等问题都要进行深入剖析。从近几年的进展看，地球科学领域中下述问题的讨论日趋深入：

1. 从矿化类型看，超大型矿床显示一定的选择性，即并非这一金属或非金属的所有矿化类型均可形成超大型规模。一般的情况是：只有少数矿化类型可形成超大型矿床。如钼的矿化类型可有石英脉型、云英岩型、夕卡岩型、火山岩型（U-Mo 共生）、斑岩型等数种，但无论中外，超大型钼矿床几乎全为斑岩型。又如锡矿床类型可有数种，但超大型锡矿床多为锡石硫化物型。铜的超大型矿床类型虽较多，但斑岩型却是首要的。指出超大型矿床对矿化类型具选择性这一特点是十分重要的，有助于寻找超大型矿床[29]。

2. 在某些超大型矿床形成机制中，大量挥发份的存在是关键因素，大量挥发份有助于形成一系列易溶金属络合物，使大量金属的萃取或搬运成为可能，这就为超大型矿床的形成提供了一定物质基础。例如，白云鄂博超大型 REE-Fe-Nb 矿床中，除含大量金属元素外，F、Cl、P 等挥发份也有巨大含量。如这个矿床的萤石储量超过 1 亿吨，位居世界首位，它的 Cl、P 含量也在千万吨数量级。矿石和围岩中还赋存大量钠长石、钠辉石、钠闪石等硅酸盐矿物，显示钠的突出存在。无疑，在白云鄂博矿床形成过程中，钠和挥发份扮演了十分重要的角色。同样，在柿竹园超大型 Bi-W-Sn 矿床中赋存大量萤石，Cl 含量也高，挥发份对矿床形成起了不可代替的作用。

3. 作者曾提出，我国超大型金属矿床较多分布于稳定地块的周边地带，如华北地块北缘、扬子地块西缘。这是超大型矿床宏观地质制约因素之一[29]。经过近年来朱炳泉等

人的工作，稳定地块的周边地区也常为某些同位素急变带，但也有少数例外。阐明这种宏观地质制约与地球化学制约之间的关系有待更深入系统的研究。

4. 穆龙套地区超深钻岩芯研究结果证实这一亚洲最大金矿的形成与黄铁矿-磁黄铁矿相变有关[13]。两个钻孔分别于 700m 和 400m 深度钻出富金的含黄铁矿黑色岩系而进入不含金的磁黄铁矿岩系。据 Kremenetsky，这一相变发生的深度所反演的温度为 400～575℃，伴随这一大规模相变发生了下列反应：

$$2FeS_2+2H_2O+C \longrightarrow 2FeS+2H_2S+CO_2$$

$$\text{或 } 2FeS_2+CH_4 \longrightarrow 2FeS+2H_2S+C$$

黄铁矿相变为磁黄铁矿时，矿所伴随的金矿物和吸附金即完全释出，反应所产生的大量流体，特别是 CO_2，有助于将金运移上升，使含金黄铁矿黑色岩系进一步富集了金。由于深部磁黄铁矿几乎毫不含金，Kremenetsky 的这一推理是有依据的。这种由于矿物相变而形成超大型矿床的机制过去未受到重视，看来，它也是一种重要地球化学制约。

相信，随着对超大型矿床研究的日趋深入，人们将会认识到更多的矿床形成机制中的地球化学制约因素。

第八节　地球表层热状态及热水沉积成岩成矿作用

地球表层热能在时空分布上十分不均一，地温梯度也有较大变化。近年来这方面的研究取得了重要进展。如前苏联科拉半岛大陆超深钻资料论证了在太古宙变质时期，地温梯度可达现代地温梯度的 5～7 倍。大量科马提岩在太古宇的产出也说明太古宙上地幔较之现代上地幔平均温度高出 100～300℃。磷灰石氧同位素测定证实太古宙水温可达 50℃以上。上述资料结合太古宙众多剧烈的火山爆发及陨石冲击都指出太古宙较热的水圈、地壳和上地幔。

太古宙之后，全球表层热状态总的发展趋势是降温，但各个地质时代、各个地区很不平衡。以第四纪和现代而论，美国西部 Salton Sea 的科学钻探见到已变质达角闪岩相的第四系沉积物，洋底喷溢热泉在喷口温度可＞400℃，但在我国西部一些盆地，地温梯度不过 2℃/100m（如塔里木）。

现代洋底多处热水沉积（或称沉积喷流）成岩成矿现象的观察和测试导致了对水介质中矿产形成机制及物质来源等方面认识的深化。看来，在各古陆克拉通化之前，热水沉积（包括同沉积的交代作用）可能是水介质中成岩成矿的主导方式。克拉通化之后，正常的（即传统的）沉积成岩成矿作用才逐渐发育起来，但这并不排除在一定地质环境（如大洋中脊、深海槽）中热水沉积成岩成矿的重要性。因此，在我国，太古宙及古元古代时形成的沉积岩与沉积矿床可能大量是热水沉积岩和热水沉积矿床。

下列一些岩类与矿床类型可能是热水沉积岩与热水沉积矿床：

1. 前寒武纪早期形成的硅铁建造与条带状铁矿；

2. 火山岩与沉积岩中的块状硫化物矿床（可含 Au、Ag、Cu、Zn、Pb、W、Mo 等金属）；

3. 较厚大的硅质岩；

4. 重晶石岩（如湘、黔、桂一带泥盆系、寒武系中的巨厚层状重晶石岩）；

5. 一些地区的电气石岩、钠长岩、两透岩（即透闪石-透辉石岩）、透闪岩等；

6. 石碌、大红山、陈家庙、镜铁山、莫托沙拉、拾可布台等铁矿及共生的多金属矿化、锰矿化、萤石、重晶石等；

7. 若干显生宙形成的锰矿，如下雷、鹤庆、玛瑙山等；

8. 内蒙古四子王旗沉积萤石矿床；

9. 华南二叠系中的黑滑石矿床；

10. 一些 Mn-Pb-Zn 矿床，如栖霞山等。

作者曾有专文讨论华南的一些热水沉积矿床。估计自然界的热水沉积岩和热水沉积矿床将会多于上述。由于热水沉积（或沉积喷流）成岩成矿机制尚有不明朗之处，有待深入探索，故上述清单也有可能缩减。

应当着重指出的是，热水沉积成岩成矿作用并不排除与它们同时进行的其它成岩成矿作用。例如，在热水沉积形成硅质岩的过程中完全有生物（细菌、藻类）作用的参与。

第九节　地球化学能为日益开拓的环境事业作些什么？

环境事业是涉及到可持续发展的大事，它的领域、服务对象、理论方法日益开拓，人们的环境意识和环境观念也益加深化，考虑问题的面也愈来愈宽。

试以酸雨为例，十年前人们的考虑多着重从人为因素出发，认为人类燃烧含硫煤（加上一些自燃含硫煤）是导致酸雨的主要因素。尽管这一见解对保护环境有积极意义，但却忽视了自然界确实存在着与人类活动完全无关的，其规模有时比“人造酸雨”要大得多的酸雨。

某些行星可以被酸雨笼罩，这是近年来天体化学的新发现。据 Esposito（1995）[11]，1995 年 1 月 Hubble 天文望远镜对金星的观察发现金星大气中的 SO_2 含量已比 1978 年减低了 10 倍，尽管如此，金星仍被 SO_2 笼罩，换言之，金星的酸雨规模是全球性的。

据认为，金星的酸雨是剧烈火山爆发的产物。那么，地球的火山可以向大气层排放多少 SO_2？Doiron 等（1991）[10]给出了若干近期火山排放的数字：美国西部 St. Helens 火山，1980 向大气排放 7.5×10^8kg 的 SO_2，同年 Mt. Pinatubo 排放 2×10^{10}kg 的 SO_2，南智利 Cerro Hudson 火山 1991 排放 2.75×10^9kg 的 SO_2，SO_2 云覆盖面积最大时超过 2×10^6km^2。由于火山排放 SO_2 的观察和测量工作只是近年才开始，数据还不够多，代表性不足，对全球酸雨贡献问题尚有待进一步探讨。

一些矿床或矿化点长期暴露地表或被人们开发利用，都可以产生环境问题。其中一些已被人们认识到，如氟中毒、砷中毒、有害石棉等，有些则只是不久前才引起注意，如硒中毒、铊中毒等，有些则刚刚被提出，如朱为方等（1996）[4]最近进行的赣南稀土区儿童智商调查研究等。这是环境事业的重要组成部分，它也对地球化学提出了要求。地球化学家熟悉的有关元素萃取、运移、富集的机理、理论、方法等对环境事业有重要参考意义。

参 考 文 献

[1] 涂光炽，1988，制约矿床演化的若干因素，同生论与层控矿床，132～140，学术期刊出版社。

[2] 涂光炽，1988，中国层控矿床地球化学（第三卷），科学出版社。

[3] 涂光炽，1993，砂金矿床形成条件及砂金矿床与原生金矿床空间关系的讨论，中国金矿地质地球化学研究，第1集，22～27，中国科学院黄金科技工作领导小组办公室主编，科学出版社。

[4] 朱为方等，1996，稀土区儿童智商调查研究，科学通报，4，(10)，914～916。

[5] Allegre, C. T., Poirien, J., Humlen, E. and Hofman, 1995, The chemical composition of the Earth, Earth and Planetary Science Letters, **134**, 515～526.

[6] Alvarez, L. W., Alvarez, W., Asaro, F. and Michel, H. U., 1980, Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinctions, Science, **208**, 1095～1108.

[7] Clayton, C., 1993, CO_2 content of ancient atmospheres based on kerogen isotopes, 1st International Symposium on Applied Geochemistry, Geiranger, Norway, Abstract.

[8] Dickin, A. P., Richandson, J. M., Crocket, J. H., McNatt, R. H. and Peredery, W. V., 1992, Os isotope evidence for a crustral origin of PGE in the Sudbury Ni ore, Ontasio, Canada: Geochimica et Cosmochimica Acta, **56**, 3531～3537.

[9] Dietz, R. S., 1964, Sudbury structure as an astrobleme, J. Geol., **72**, 412～434.

[10] Doiron, S. D. et al., 1991, Transport of Cerro Hudson SO_2 cloud, EOS **72** (45).

[11] Esposito, L., 1995, Venusian Vignette, EOS **76** (14).

[12] Faggant, Ji. B. E., Basa, A. R. and Tatsumoto, M., 1985, Origin of the Sudbury complex by meteoritic impact: Nd isotope evidence, Science, **230**, 436～439.

[13] Fyfe, W. S., 1986, Fluids in deep continental crust, American Geophysical Union Geodynamics Series, **14**, 33～39.

[14] Gerlach, T. M., 1991, Present-day CO_2 emissions from volcanoes, EOS, **72** (23).

[15] Grieve, R. A. F., and Robertson, A. F., 1987, Terrestrial impact structures: Geological Survey of Canada, Map. 1658A.

[16] Grieve, R., Rupert, J., Smith, J. and Therriault, 1995, The record of terrestrial impact cratering, GSA Today, **5** (10), 189～196.

[17] Haskin, L. A., Pasten, T. P., 1979, Geochemistry and mineralogy of the rare swaths, In Handbook Phys. Chem. Rare Earths, **3**.

[18] Kerrick, D. M. and Caldeira, K., 1994, Metamorphic CO_2 degassing and Early Cenozoic Palaeoclimate, GSA Today, **4** (3).

[19] Kremenetsky, A. A., 1990, Geological and geochemical methods of deep prognosis for minerals, based on superdeep drilling data, Nauka (Science Press).

[20] Krupp, R. et al., 1994, The Early Precambrian atmosphere and hydrosphere: Thermodynamic constraints from mineral deposits, Economic Geol., **89**, 1581～1598.

[21] Langford, F. F., 1983, Proterozic uranium deposits and the Precambrian atmosphere, GSA Memoir, **161**, 237～243.

[22] Megehoff, A. A., 1994, Chicxulub structure, A volcanic sequence of late K age, Geology, **22**, 3～6.

[23] Nerner, R. A., 1992, Atmospheric CO_2 over phanerozoic time, Water-rock interaction, (ed. Kharaka, Maest), 35～37.

[24] Pope, K. O. et al., 1994, Impact winter and the Cretaceous/Tertiary mass extinctions, Earth and Planetary Science Letters, **128**, 719～725.

[25] Rona, A. P. and Scott, S. D., 1993, A special issue on sea-floor hydrothermal mineralization: New perspectives, Econ. Geol., **88**, 1934～1957.

[26] Rye, K., Kuo, P. H. and Holland, H. D., 1995, Atmospheric carbon dioxide concentrations before 2.2 billion years ago, Nature, **378**, 603～605.

[27] Sharpton, V. L., Darymple, G. B. and Mazin, L. F., 1992, New links between the Chicxulub impact structure, The Cretaceous/Tereicury boundary, Nature, **359**, 819.

[28] Taylor, S. R. and McLennan, S. M., 1981, The rare earth element evidence in Precambrian redimentary rocks:

implication for crustal evolution in Precambrian Plate Tectonics (Ed. A. Krunes), 527～548, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.

[29] Tu Guangzhi, 1995, Some problems pertaining to superlarge ore deposits of China, Episodes, **18**, 83～86.

[30] Tu Guangzhi, Z. Zhao and Y. Qiu, 1985, Evolution of Precambrian REE mineralization, Precambrian Research, **27** (1～3).

[31] Wysession, M. E., 1995, Seismic images of the core-mantle boundary, GSA Today, **5** (12), 237～257.

第一章　元素的丰度与分布

第一节　元素的宇宙丰度

我们常说的元素宇宙丰度，实际上是太阳系的元素丰度，元素的宇宙丰度是研究元素起源的理论依据，是解释各类天体演化过程的基础。

由太阳、行星及其卫星、小行星、彗星、流星体和星际物质构成的天体系统称为太阳系。太阳的质量占整个太阳系总质量的 99.8%，而其它成员总合仅占 0.2%。

按成分特点，九大行星可以划分为三种类型：

类地行星：顾名思义，它指与地球类似的行星，包括水星、金星、地球和火星。其特点是质量小、密度大、体积小、卫星少。成分特点是以岩石物质为主，富含 Mg、Si、Fe 等，含亲气元素少；

巨行星：木星和土星。它们的体积大、质量大、密度小、卫星多。如果以地球质量和体积分别为 1，则土星分别为 95.18 和 745，木星分别为 317.94 和 1316。其成分特点是主要含 H、He，亲石和亲铁元素少；

远日行星：天王星、海王星、冥王星。其成分特点是以冰物质为主。H 含量估计为 10%，He、Ne 平均为 12%。

上述三类行星中岩石物质∶冰物质∶气物质的比值分别为 $1:10^{-4}:10^{-7}\sim10^{-12}$；0.02∶0.07∶0.91；0.195∶0.68∶0.12。以上三类行星主要元素的原子相对丰度如表 1.1 所示：

表 1.1　太阳系中某些主要元素的原子相对丰度[1]

太阳系成员	气体 H、He 等	冰状物质 C、N、O	岩石物质 Mg、Si、Fe 等
太阳	1.0	0.015	0.0025
类地行星和陨石	痕	痕	1.0
木星	0.9	0.1	痕
土星	0.7	0.3	痕
天王星、海王星、彗星	痕	0.85	0.15

随着行星际空间探测的发展，地球和月球成分的大量精细研究，各类陨石元素组成数据的积累，彗星、流星体成分的测定，使之对太阳系化学组成的研究获得了比较满意的结果，对各行星及卫星也提出了多种化学组成模式。

如前所述，太阳系的行星成分可分三大类：岩石质的；岩石质和冰物质的；气物质的。根据平衡凝聚模型，由于太阳星云凝聚过程中温度的差异，距太阳愈远温度愈低，因而各行星区凝聚物的成分和含量均不相同。

水星：主要由难熔金属矿物，铁镍合金和少量顽辉石组成；

金星：除上述成分外，还含有钾（钠）铝硅酸盐，但不含水；

地球；除上述成分外，还含有透闪石等一些含水硅酸盐和三种形式的铁（金属铁，FeO，FeS），其中金属铁和 FeS 形成低熔点混合物，在放射性加热下熔化、分异，形成早期地核。

火星：含有更多的含水硅酸盐，金属铁已完全氧化成 FeO 或 FeS，没有金属铁的核。

小行星含有各种岩石、矿物，但其冰物质尚未凝聚。小行星区外，各种冰物质依次凝聚，因而木星和木星以外的行星有岩石和冰物质混合物的固态核。木星和土星固态核质量大，引力强，能够吸积气体（主要是氢和氦），形成它们的金属氢中间层和液态分子氢外层。

近些年来各种探测器对行星大气的探测结果，使人们对各行星大气化学物质特征有所了解，主要结果列于表 1.2 中。

表 1.2　行星大气层的特点[2]

行星	探测器	大气层概况	大气的主要成分	大气压与表面温度	高层大气	其他
水星	水手-10	很稀薄的大气层	Ar、Kr、Xe、He、H、O、C、Ne 等	<0.003atm 600～700K		
金星	水手-2，5，10；金星-3*、4*、5*，6*，8*；先驱-12，13	表面为云层所覆盖，具有浓密大气层	CO_2 约 95%，N_2 4.5%，H_2O 约 1%，O<0.1%	约 100atm 650～700K	主要由 H 组成，而 D 很少	表面具有明显的温度效应
地球		大气层	N_2 78.1%，Ar 0.93%，O_2 21.0%，Ne 1.8×10^{-5}，CO_2 3.0×10^{-4}，CH_4 1.5×10^{-6}，H_2O 0.1%～2.8%	约 1atm 240～320K	电离层（50～1000km），地球有一个由 H、He 组成的厚 1000km 以上的地冕	
火星	火星-1，3*，4，5，6；水手-4，6，7*，9；海盗-1*，2*	薄层大气层，低云层由水-冰组成，大气中 CO_2 不凝结成各种云，高云层由凝结的 CO_2 组成	海盗号宇宙探测器发现火星大气由 CO_2 95%、He 3%、^{14}N 与 ^{13}N 为 2%～3%、^{40}Ar 1%～2%、O_2 0.13%以及 H、N^{2+}、CO、CO^{2+}、CO^+、CN、Kr、Xe 组成	0.005～0.007 atm 203～295K	很薄的电离层	火星表面在低洼处有一层薄的雾霭，表明土壤有水蒸气排出
木星	先驱者-10，11；水手-11，12	湍动的大气层在 H、He 的液态层之上，大气层内出现有温度饱和大红斑	H_2、He、NH_3、C_2H_2、D/H 约 2.1×10^{-5}	0.01～0.5 atm 130K		木卫 I 有电离层和稀薄大气层，在轨道上还发现有氢云和钠蒸气云
土星	先驱者-11 水手-11，12	约 100km 厚的大气层	NH_3、CH_4（少量）、H_2、He	0.05～0.5 atm；125K		
天王星			CH_4、NH_3、H_2 等	约 70K		
海王星			CH_4（少量）、NH_3、H_2	约 56K		

* 在行星上软着陆的宇宙探测器

类地行星由于距太阳较近、质量小，早期太阳风的驱赶作用很强烈，行星形成时表面所捕获的气体难以存在，因而地球和类地行星的大气层是次生的，即主要是通过行星内部物质的熔融、去气过程逐渐形成的。计算表明，地球通过内部物质的熔融去气过程，大约共排出 1.7433×10^{24}g 的挥发份物质，其中CO约 1.218×10^{23}g。月球表面的大气主要是He和Ar，白天和黑夜大气浓度分别约 3×10^{3} 和 6×10^{4} 原子/cm^3，几乎是真空状态。水星的大气层极稀薄，<0.0003atm，主要含有Ar、Kr、Xe、He、H、O、C、Ne等；火星大气层也稀薄，质量只有地球的1/10，体积为地球的1/6，约0.005～0.007atm，主要由 CO_2（95%）、He（3%）、N（2%～3%）及Ar、O_2 等组成。金星和地球则有稠密的大气层，金星大气层达100atm，主要为 CO_2 和 N_2。

类木行星大，距太阳较远，温度低，早期太阳风的驱赶作用不强烈，大气层的主要来源是行星形成时捕获星云中的气体，并保持了星云气体的成分和同位素比值。木星大气层约（0.1～0.5）×101325Pa，主要成分为 NH_3、CH_4 和 H_2 等，天王星和海王星的大气层了解较少，主要成分为 CH_4、NH_3 和 H_2 等。

看来，行星大气层的厚度与密度与行星质量有关，质量大的行星，容易捕获内部排出的气体，形成较稠密的大气层。

由于水星和火星表面气压低，液态水在行星表面沸腾成气态，火星和水星质量又小，对气体捕获能力小，因此，火星和水星不可能产生水圈，只能形成极稀薄的大气层。金星则是由于比地球距太阳近，表面温度高（约650～700K），因面没有水圈存在。

已有研究成果表明，太阳、陨石、地球和月球样品中的同位素组成是一致的，太阳系诸天体都是同位素组成均一的太阳星云的凝聚产物。近十年来的研究表明，陨石中同位素组成有时出现异常，可能是在太阳星云凝聚时有外来物质加入（超新星爆发）。

对太阳、恒星和星际介质和星系的元素丰度测定主要是通过光谱和射电分析获得。从陨石的大量研究表明，CI型碳质球粒陨石中难挥发元素的丰度与太阳一致（图1.1）。Cameron（1968）认为，I型碳质球粒陨石是未经热变质作用影响并形成于远离太阳的较低温区域，因而是最为原始的太阳星云凝聚物质，它保持着太阳星云中非挥发性元素的初始丰度，因此，目前公认I型碳质球粒陨石的元素丰度，可以作为太阳系非挥发性元素的初始丰度。

在元素宇宙丰度研究方面，在观测、测试方面主要进行如下工作：地球、月球、陨石、宇宙尘埃样品的实验室精细分析与广泛测定；太阳、恒星、星际介质和星系元素丰度的光谱与射电测定；各种空间探测器对行星大气、表面土壤与岩石成分的分析；太阳风、宇宙线成分测定等。

关于类地行星，目前是根据一些理论模式进行其丰度的计算。应用较多的是Ganapathy和Anders（1974）的行星化学成分的计算模式。根据均一太阳星云的平衡凝聚模型假说，太阳星云中的分馏凝聚过程依次为：早期富钙铝和其它难熔元素的分馏；铁镍金属与含镁硅酸盐的分馏；碱金属硅酸盐的凝聚和金属与 H_2S 和 H_2O 的反应形成FeS和FeO等阶段。挥发性相近的元素在这些过程中具有相似的性质。可以选择和确定4个具有代表性的元素的丰度。如U、Fe、K、Tl，计算出83种元素在星云不同区域内凝聚面形成的行星的化学成分。

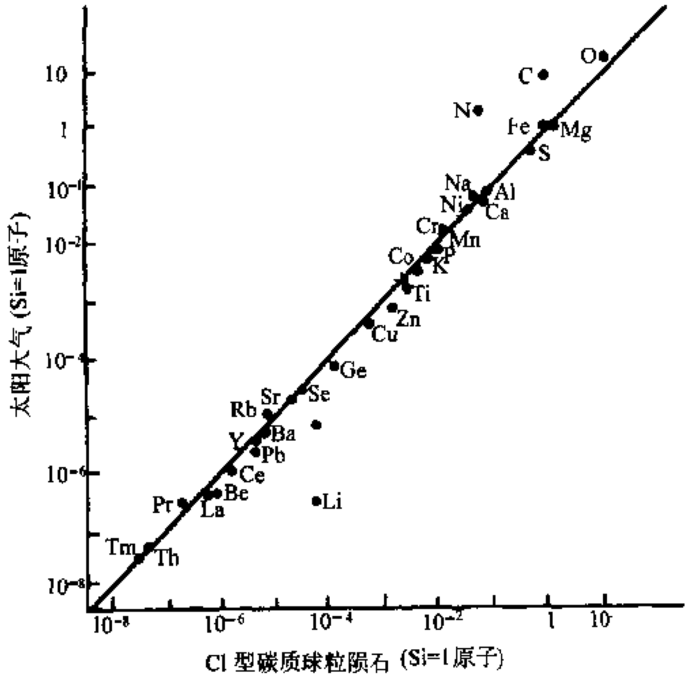


图 1.1 I型碳质球粒陨石丰度与太阳丰度对比

根据 Ganapathy 和 Anders 的模式，计算出水星、金星、地球和火星的元素丰度如表 1.3。

表 1.3 水星、金星、地球、火星的元素丰度

元素	水星	金星	地球	火星	元素	水星	金星	地球	火星
H (10^{-6})	0.4	35	33	1.22	Ru (10^{-6})	0.91	1.23	1.18	2.32
He^{4*}		11000	111	462	Rh (10^{-9})	194	265	252	0.50
Li (10^{-6})	0.87	1.94	1.85	1.94	Pd (10^{-6})	1.79	0.87	0.89	0.74
Be (10^{-9})	34	47	45	88	Ag (10^{-9})	7.2	49	44	39.7
B (10^{-9})	0.11	10.0	9.6	2.26	Cd (10^{-9})	0.19	17.2	16.4	0.62
C (10^{-6})	5.1	468	446	16.3	In (10^{-9})	0.024	2.24	2.14	0.077
N (10^{-6})	0.046	4.3	4.1	0.148	Sn (10^{-9})	64	430	390	258
O (%)	14.44	30.90	30.12	31.11	Sb (10^{-9})	5.7	39	35	23.4
F (10^{-6})	2.2	15	13.5	19.1	Te (10^{-9})	122	830	1490	13.8
Ne^{20*}		49	0.50	1.54	I (10^{-9})	0.16	14.3	13.6	0.48
Na (10^{-6})	200	1390	1250	574	Xe^{132*}		1.61	0.0168	0.062
Mg (%)	6.5	14.54	13.90	14.55	Cs (10^{-9})	2.5	17.0	15.3	21
Al (%)	1.08	1.48	1.41	2.72	Ba (10^{-6})	3.1	4.2	4.0	8.0
Si (%)	7.05	15.82	15.12	15.74	La (10^{-9})	291	397	379	750
P (10^{-6})	390	1860	1920	1608	Ce (10^{-9})	780	1060	1010	199
S (%)	0.24	1.62	2.92	6.66	Pr (10^{-9})	99	135	129	25
Cl (10^{-6})	0.23	20.9	19.9	0.71	Nd (10^{-9})	530	723	690	1380
Ar^{36*}		210	2.20	8.1	Sm (10^{-9})	160	218	208	410
K (10^{-6})	22	150	135	62	Eu (10^{-9})	61	83	79	157

续表 1.3

元素	水星	金星	地球	火星	元素	水星	金星	地球	火星
Ca %	1.18	1.61	1.54	2.93	Gd (10^{-9})	220	300	286	560
Sc (10^{-6})	7.4	10.1	9.6	19.0	Tb (10^{-9})	41	56	54	105
Ti (10^{-6})	630	850	820	1580	Dy (10^{-9})	280	382	364	710
V (10^{-6})	63	86	82	162	Ho (10^{-9})	61	84	80	156
Cr (10^{-6})	7180	4060	4120	3620	Er (10^{-9})	177	242	231	455
Mn (10^{-6})	150	460	750	940	Tm (10^{-9})	27	37	35	68
Fe (%)	64.47	31.17	32.07	26.72	Yb (10^{-9})	176	240	229	451
Co (10^{-6})	1690	820	840	702	Lu (10^{-9})	297	405	386	76
Ni (%)	3.66	1.77	1.82	1.52	Hf (10^{-9})	177	241	230	451
Cu (10^{-6})	5.1	35	31	210	Ta (10^{-9})	17.9	24.4	23.3	45.5
Zn (10^{-6})	12.1	82	74	33.9	W (10^{-9})	139	189	180	356
Ga (10^{-6})	0.50	3.4	3.1	1.97	Re (10^{-9})	46	64	60	118
Ge (10^{-6})	1.24	8.4	7.6	5.00	Os (10^{-9})	670	920	880	1710
As (10^{-6})	6.4	3.1	3.2	2.68	Ir (10^{-9})	650	890	840	1660
Se (10^{-6})	0.79	5.4	9.6	2.22	Pt (10^{-9})	1.29	1.76	1.67	3280
Br (10^{-9})	1.2	111	106	3.83	Au (10^{-9})	516	250	257	214
Kr^{84*}		2.30	0.0236	0.097	Hg (10^{-9})	0.09	8.3	7.9	0.28
Rb (10^{-9})	75	509	458	209	Tl (10^{-9})	0.044	4.05	3.86	0.14
Sr (10^{-6})	1.11	15.2	14.5	28.4	^{204}Pb (10^{-9})	0.018	1.66	1.58	0.056
Y (10^{-9})	2.01	2.74	2.62	5.19	Bi (10^{-9})	0.034	3.08	2.94	0.106
Zr (10^{-6})	5.5	7.5	7.2	30.8	Th (10^{-9})	29.4	53.7	51.2	106
Nb (10^{-9})	610	840	800	1.57	U (10^{-9})	11.0	15.0	14.3	28
Mo (10^{-6})	1.81	2.47	2.35	4.65					

* 稀有气体的丰度为$\times 10^{-10}cm^3STP/g$

Suess 和 Urey (1956) 综合了当时天体物理和宇宙化学的研究成果，提出了核素的宇宙丰度表（表 1.4）。Suess 和 Urey 的宇宙丰度较合理地反映了太阳系的核素丰度，并成为“恒星中合成元素”假说（B_2FH 假说）的理论基础。

表 1.4 核素宇宙丰度*

Z	元素	A	N	I	lg$H$	H	Z	元素	A	N	I	lg$H$	H
1	H				10.60	4.00×10^{10}			6	3	0	0.87	7.4
		1	0	−1	10.60	4.00×10^{10}			7	4	1	1.97	92.6
		2	1	0	6.75	5.7×10^{6}	4	Be	9	5	1	1.30	20
2	He						5	B				1.38	24
		3	1	−1	—	—			10	5	0	0.65	4.5
		4	2	0	9.49	3.08×10^{9}			11	6	1	1.29	19.5
3	Li				2.00	100	6	C				6.56	3.54×10^{6}

续表 1.4

Z	元素	A	N	I	lgH	H
		12	6	0	6.54	3.50×10^6
		13	7	1	4.59	3.92×10^4
7	N				6.82	6.60×10^6
		14	7	0	6.82	6.58×10^6
		15	8	1	4.38	2.41×10^4
8	O				7.33	2.14×10^7
		16	8	0	7.33	2.13×10^7
		17	9	1	3.90	8.00×10^3
		18	10	2	4.64	4.36×10^4
9	F	19	10	1	3.20	1600
10	Ne				6.93	8.6×10^6
		20	10	0	6.89	7.74×10^6
		21	11	1	4.41	2.58×10^4
		22	12	2	5.92	8.36×10^5
11	Na	23	12	1	4.64	4.38×10^4
12	Mg				5.96	9.12×10^5
		24	12	0	5.86	7.21×10^5
		25	13	1	4.96	9.17×10^4
		26	14	2	5.00	1.00×10^5
13	Al	27	14	1	4.98	9.48×10^4
14	Si				6.00	1.00×10^6
		28	14	0	5.96	9.22×10^5
		29	15	1	4.67	4.70×10^4
		30	16	2	4.49	3.12×10^4
15	P	31	16	1	4.00	1.00×10^4
16	S				5.57	3.75×10^5
		32	16	0	5.55	3.56×10^5
		33	17	1	3.44	2.77×10^3
		34	18	2	4.19	1.57×10^4
		36	20	4	1.71	51
17	Cl				3.95	8850
		35	18	1	3.82	6670
		37	20	3	3.34	2180
18	Ar				5.18	1.50×10^5
		36	18	0	5.10	1.26×10^5
		38	20	2	4.38	2.4×10^4
		40	22	4		
19	K				3.50	3160
		39	20	1	3.47	2940
		40	21	2	0.58~1	0.38
		41	22	3	2.34	219
20	Ca				4.69	4.90×10^4
		40	20	0	4.68	4.75×10^4
		42	22	2	2.50	314
		43	23	3	1.80	64
		44	24	4	3.02	1040
		46	26	6	0.20	1.6
		48	28	8	1.94	87.7
21	Sc	45	24	3	0.43	2.8
22	Ti				3.39	2440
		46	24	2	2.29	194
		47	25	3	2.28	189
		48	26	4	3.25	1790
		49	27	5	2.13	134
		50	28	6	2.11	130
23	V				2.34	220
		50	27	4	0.74~1	0.55
		51	28	5	2.34	220
24	Cr				3.89	7800
		50	26	2	2.54	344
		52	28	4	3.81	6510
		53	29	5	2.87	744
		54	30	6	2.31	204
25	Mn	55	30	5	3.84	6850
26	Fe				5.78	6.00×10^5
		54	28	2	4.55	3.54×10^4
		56	30	4	5.77	5.49×10^5
		57	31	5	4.13	1.35×10^4
		58	32	6	3.30	1980
27	Co	59	32	5	3.25	1800
28	Ni				4.44	2.74×10^4
		58	30	2	4.27	1.86×10^4

续表 1.4

Z	元素	A	N	I	lgH	H
		60	32	4	3.86	7170
		61	33	5	2.53	342
		62	34	6	3.00	1000
		64	36	8	2.50	318
29	Cu				2.33	212
		63	34	5	2.16	146
		65	36	7	1.82	66
30	Zn				2.69	486
		64	34	4	2.38	238
		66	36	6	2.13	134
		67	37	7	1.30	20.0
		68	38	8	1.96	90.9
		70	40	10	0.52	3.35
31	Ga				1.06	11.4
		69	38	7	0.84	6.86
		71	40	9	0.66	4.54
32	Ge				1.7	50.5
		70	38	6	1.02	10.4
		72	40	8	1.14	13.8
		73	41	9	0.58	3.84
		74	42	10	1.27	18.65
		76	44	12	0.59	3.87
33	As	75	42	9	0.60	4.0
34	Se				1.83	67.6
		74	40	6	0.81	0.649
		76	42	8	0.80	6.16
		77	43	9	0.70	5.07
		78	44	10	1.20	16.0
		80	46	12	1.53	33.8
		82	48	14	0.78	5.98
35	Br				1.13	13.4
		79	44	9	0.83	6.78
		81	46	11	0.82	6.62
36	Kr				1.71	51.3
		78	42	6	0.24～1	0.175
		80	44	8	0.06	1.14
		82	46	10	0.77	5.90
		83	47	11	0.76	5.89
		84	48	12	1.47	29.3
		86	50	14	0.95	8.94
37	Rb				0.81	6.5
		85	48	11	0.67	4.73
		87	50	13	0.25	1.77
38	Sr				1.28	18.9
		84	46	8	0.03	0.106
		86	48	10	0.26	1.86
		87	49	11	0.12	1.33
		88	50	12	1.19	15.6
39	Y	89	50	11	0.95	8.9
40	Zr				1.74	54.5
		90	50	10	1.45	28.0
		91	51	11	0.79	6.12
		92	52	12	0.97	9.32
		94	54	14	0.98	9.48
		96	56	16	0.18	1.53
41	Nb	93	52	11	0.00	1.00
42	Mo				0.38	2.42
		92	50	8	0.56～1	0.364
		94	52	10	0.35～1	0.226
		95	53	11	0.58～1	0.382
		96	54	12	0.60～1	0.401
		97	55	13	0.37～1	0.232
		98	56	14	0.76～1	0.581
		100	58	16	0.37～1	0.234
44	Ru				0.17	1.49
		96	52	8	0.93～2	0.0846
		98	54	10	0.52～2	0.0331
		99	55	11	0.28～1	0.191
		100	56	12	0.28～1	0.189
		101	57	13	0.40～1	0.253
		102	58	14	0.67～1	0.467
		104	60	16	0.43～1	0.272

Z	元素	A	N	I	lgH	H
45	Rh	103	58	15	0.33~1	0.214
46	Pd				0.83~1	0.675
		102	56	10	0.73~3	0.0054
		104	58	12	0.80~2	0.0628
		105	59	13	0.18~1	0.1536
		106	60	14	0.26~1	0.1839
		108	62	16	0.26~1	0.180
		110	64	18	0.96~2	0.0911
47	Ag				0.41~1	0.26
		107	60	13	0.13~1	0.134
		109	62	15	0.10~1	0.126
48	Cd				0.95~1	0.89
		106	58	10	0.04~2	0.0109
		108	60	12	0.90~3	0.0079
		110	62	14	0.04~1	0.111
		111	63	15	0.06~1	0.114
		112	64	16	0.33~1	0.212
		113	65	17	0.04~1	0.11
		114	66	18	0.41~1	0.256
		116	68	20	0.83~2	0.068
49	In				0.04~1	0.11
		113	64	15	0.66~3	0.0046
		115	66	17	0.02~1	0.105
50	Sn				0.12	1.33
		112	62	12	0.13~2	0.0134
		114	64	14	0.96~3	0.009
		115	65	15	0.67~3	0.00465
		116	66	16	0.28~1	0.189
		117	67	17	0.01~1	0.102
		118	68	18	0.50~1	0.316
		119	69	19	0.06~1	0.115
		120	70	20	0.64~1	0.433
		122	72	22	0.80~2	0.063
		124	74	24	0.90~2	0.079
51	Sb				0.39~1	0.246
		121	70	19	0.15~1	0.141
		123	72	21	0.02~1	0.105
52	Te				0.67	4.67
		120	68	16	0.62~3	0.0042
		122	70	18	0.06~1	0.115
		123	71	19	0.62~2	0.0416
		124	72	20	0.34~1	0.221
		125	73	21	0.52~1	0.328
		126	74	22	0.94~1	0.874
		128	76	24	0.17	1.48
		130	78	26	0.20	1.60
53	I	127	74	21	0.90~1	0.80
54	Xe				0.60	4.0
		124	70	16	0.58~3	0.00380
		126	72	18	0.55~3	0.00352
		128	74	20	0.88~2	0.0764
		129	75	21	0.02	1.050
		130	76	22	0.21~1	0.162
		131	77	23	0.93~1	0.850
		132	78	24	0.03	1.078
		134	80	26	0.62~1	0.420
		136	82	28	0.55~1	0.358
55	Cs	133	78	23	0.66~1	0.456
56	Ba				0.56	3.66
		130	74	18	0.57~3	0.00370
		132	76	20	0.55~3	0.00356
		134	78	22	0.95~2	0.886
		135	79	23	0.38~1	0.241
		136	80	24	0.45~1	0.286
		137	81	25	0.62~1	0.414
		138	82	26	0.42	2.622
57	La				0.30	2.00
		138	81	24	0.25~3	0.0018
		139	82	25	0.30	2.00
58	Ce				0.35	2.26
		136	78	20	0.64~3	0.0044
		138	80	22	0.75~3	0.00566

续表 1.4

Z	元素	A	N	I	lgH	H
		140	82	24	0.30	2.00
		142	84	26	0.40~1	0.250
59	Pr	141	82	23	0.60~1	0.40
60	Nd				0.16	1.44
		142	82	22	0.59~1	0.39
		143	83	23	0.24~1	0.175
		144	84	24	0.54~1	0.344
		145	85	25	0.08~1	0.119
		146	86	26	0.39~1	0.248
		148	88	28	0.91~2	0.0824
		150	90	30	0.91~2	0.0806
62	Sm				0.82~1	0.664
		144	82	20	0.32~2	0.0108
		147	85	23	000~1	0.100
		148	86	24	0.87~2	0.0748
		149	87	25	0.96~2	0.0920
		150	88	26	0.69~2	0.0492
		152	90	28	0.25~1	0.176
		154	92	30	0.17~2	0.150
63	Eu				0.27~1	0.187
		151	88	25	0.95~2	0.0892
		153	90	27	0.99~2	0.0976
64	Gd				0.83~1	0.684
		152	88	24	0.14~3	0.00137
		154	90	26	0.17~2	0.0147
		155	91	27	0.00~1	0.101
		156	92	28	0.15~1	0.141
		157	93	29	0.03~1	0.107
		158	94	30	0.23~1	0.169
		160	96	32	0.17~1	0.149
65	Tb	159	94	29	0.98~2	0.0956
66	Dy				0.74~1	0.556
		156	90	24	0.46~4	0.00029
		158	92	26	0.70~4	0.000502
		160	94	28	0.102	0.0127
		161	95	29	0.02~1	0.105
		162	96	30	0.15~1	0.142
		163	97	31	0.14~1	0.139
		164	98	32	0.19~1	0.157
67	Ho	165	98	33	0.07~1	0.118
68	Er				0.50~1	0.316
		162	94	26	0.50~4	0.000316
		164	96	28	0.67~3	0.00474
		166	98	30	0.02~1	0.104
		167	99	31	0.88~2	0.770
		168	100	32	0.93~2	0.0850
		170	102	34	0.65~2	0.0228
69	Tm	169	100	31	0.50~2	0.0318
70	Yb				0.34~1	0.220
		168	98	28	0.48~4	0.00030
		170	100	30	0.82~3	0.00666
		171	101	31	0.50~2	0.0316
		172	102	32	0.68~2	0.0480
		173	103	33	0.55~2	0.0356
		174	104	34	0.84~2	0.0678
		176	106	36	0.44~2	0.0278
71	Lu				0.70~2	0.050
		175	104	33	0.69~2	0.0488
		176	105	34	0.11~3	0.0013
72	Hf				0.68~1	0.438
		174	102	30	0.90~4	0.00078
		176	104	32	0.35~2	0.0226
		177	105	33	0.91~2	0.0806
		178	106	34	0.07~1	0.119
		179	107	35	0.78~2	0.0604
		180	108	36	0.19~1	0.155
73	Ta	181	108	35	0.81~2	0.065
74	W				0.69~1	0.49
		180	106	32	0.78~4	0.0006
		182	108	34	0.11~1	0.13
		183	109	35	0.84~2	0.070

续表 1.4

Z	元素	A	N	I	lgH	H	Z	元素	A	N	I	lgH	H
		184	110	36	0.17～1	0.15			198	120	42	0.07～1	0.117
		186	112	38	0.14～1	0.14	79	Au	197	118	39	0.16～1	0.145
75	Re				0.13～1	0.135	80	Hg				0.45～1	0.284
		185	110	35	0.70～2	0.0500			196	116	36	0.65～4	0.00045
		187	112	37	0.93～2	0.0850			198	118	38	0.45～2	0.0285
76	Os				0.00	1.00			199	119	39	0.68～2	0.0481
		184	108	32	0.26～4	0.00018			200	120	40	0.82～2	0.0656
		186	110	34	0.20～2	0.0159			201	121	41	0.57～2	0.0375
		187	111	35	0.22～2	0.0164			202	122	42	0.93～2	0.0844
		188	112	36	0.12～1	0.133			204	124	44	0.29～2	0.0194
		189	113	37	0.21～1	0.161	81	Tl				0.03～1	0.108
		190	114	38	0.42～1	0.264			203	122	41	0.50～2	0.0319
		192	116	40	0.61～1	0.410			205	124	43	0.88～2	0.0761
77	Ir				0.91～1	0.821	82	Pb				0.67～1	0.47
		191	114	37	0.50～1	0.316			204	122	40	0.80～3	0.0063
		193	116	39	0.70～1	0.505			206	124	42	0.09～1	0.122
78	Pt				0.21	1.625			207	125	43	0.00～2	0.0995
		190	112	34	0.00～4	0.0001			208	126	44	0.39～1	0.243
		192	114	36	0.10～2	0.0127	83	Bi	209	126	43	0.16～1	0.144
		194	116	38	0.73～1	0.533		Th	232	142	52		
		195	117	39	0.74～1	0.548		U	235	143	51		
		196	118	40	0.62～1	0.413			238	146	54		

* Suess 和 Urey (1956)；Z 为原子序数；A 为质量数；N 为中子数；I 为中子过剩数 [$N-P$ (P 为质子数)]；H 为原子数丰度 ($Si=10^6$)；$\lg H$ 为原子数丰度的对数

Cameron (1968) 根据I型碳质球粒陨石研究，提出了太阳系核素丰度。其挥发性元素丰度主要根据太阳的光谱成分，而非挥发性元素丰度主要根据I型碳质球粒陨石的分析数据。

Trimble (1975) 综合了已有的观测与分析数据，提出了陨石、太阳光球、日冕和宇宙射线源的元素丰度（表 1.5）。

表 1.5 陨石、太阳光球、日冕和宇宙射线源元素丰度*

Z	元素	陨石	太阳光球	Q	日冕	宇宙射线源
1	H	3.18×10^{10}	2.5×10^{10}	a	2.5×10^{10}	4.1×10^{9}
2	He	2.21×10^{9}	2×10^{9}	b	2.0×10^{9}	3.1×10^{8}
3	Li	49.5	0.2	b	—	—
4	Be	0.81	0.2	b	—	—

续表 1.5

Z	元素	陨石	太阳光球	Q	日冕	宇宙射线源
5	B	3.2	<4.0	b	—	—
6	C	1.18×10^7	10^7	a	1.4×10^7	1.18×10^7
7	N	3.74×10^6	3×10^6	a	2.8×10^6	1.3×10^6
8	O	2.15×10^7	1.6×10^7	a	2.0×10^7	1.3×10^7
9	F	2450	1000	c	—	—
10	Ne	3.44×10^6	10^6	b	1.7×10^6	1.8×10^6
11	Na	6.0×10^4	5×10^4	a	5.3×10^4	9.4×10^4
12	Mg	1.061×10^6	8×10^5	a	9.4×10^5	2.7×10^6
13	Al	8.5×10^4	8×10^4	a	7.9×10^4	2.4×10^5
14	Si	1×10^6	10^6	a	1.1×10^6	2.4×10^6
15	P	9600	10^4	b	7100	2.4×10^4
16	S	5.0×10^5	4×10^5	a	3.5×10^5	3.5×10^5
17	Cl	5700	8×10^3	b	—	—
18	Ar	1.172×10^5	2.4×10^4	c	8×10^4	8.3×10^4
19	K	3790	8×10^3	c	1.4×10^4	—
20	Ca	6.25×10^4	6×10^4	a	6.3×10^4	2.6×10^5
21	Sc	35	30	b	315	—
22	Ti	2775	1600	b	5000	—
23	V	262	250	b	1.6×10^4	—
24	Cr	1.27×10^4	1.6×10^4	b	1.8×10^4	3.5×10^4
25	Mn	9300	6000	b	8900	2.4×10^4
26	Fe	8.9×10^5	6×10^5	b	8.2×10^5	2.6×10^6
27	Co	2210	800	b	5600	—
28	Ni	4.8×10^4	8×10^4	a	8.5×10^4	9.4×10^4
29	Cu	540	400	b	1000	7.4×10^5
30	Zn	1244	630	b	—	9750 ($Z=30\sim31$)
31	Ga	48	16	b	—	—
32	Ge	115	80	b	—	1.2×10^5 ($Z-32\sim34$)
33	As	6.6	* *		—	—
34	Se	67.2	* *		—	—
35	Br	13.5	* *		—	113 ($Z=35\sim39$)
36	Kr	46.8	* *		—	—
37	Rb	5.88	10	b	—	—
38	Sr	26.9	20	a	25	—
39	Y	4.8	1.6	b	—	—
40	Zr	15.1	16	b	—	61 ($Z=40\sim44$)

续表 1.5

Z	元素	陨石	太阳光球	Q	日冕	宇宙射线源
41	Nb	1.4	5	b	—	—
42	Mo	4	8	b	—	—
44	Ru	1.9	2.5	b	—	—
45	Rh	0.4	0.8	b	—	0.9 (Z=45～49)
46	Pd	1.3	0.6	b	—	—
47	Ag	0.45	0.2	b	—	—
48	Cd	1.48	2.5	b	—	—
49	In	0.189	1.3	b	—	—
50	Sn	3.6	0.8	b	—	14.4 (Z=50～54)
51	Sb	0.316	0.25	b	—	—
52	Te	6.42	**		—	—
53	I	1.09	**		—	—
54	Xe	5.38	**		—	—
55	Cs	0.387	<2.0	b	—	10.6 (Z=55～59)
56	Ba	4.8	2.5	b	10	—
57	La	0.445	1.6	b	—	—
58	Ce	1.18	2.0	b	—	—
59	Pr	0.149	1.0	b	—	—
60	Nd	0.78	1.6	b	—	0.5 (Z=60～64)
62	Sm	0.226	1.3	b	—	—
63	Eu	0.085	0.13	b	—	—
64	Gd	0.297	0.3	b	—	—
65	Tb	0.055	***		—	0.2 (Z=65～69)
66	Dy	0.36	0.3	b	—	—
67	Ho	0.079	***		—	—
68	Er	0.225	0.16	c	—	—
69	Tm	0.034	0.06	b	—	—
70	Yb	0.126	0.16	c	—	1.2 (Z=70～74)
71	Lu	0.036	0.16	b	—	—
72	Hf	0.15	0.2	c	—	—
73	Ta	0.021	**		—	—
74	W	0.16	10	c	—	—
75	Re	0.053	<0.01	b	—	13.4 (Z=75～79)
76	Os	0.75	0.16	c	—	—
77	Ir	0.717	4.0	c	—	—
78	Pt	1.4	3.2	c	—	—

续表 1.5

Z	元素	陨石	太阳光球	Q	日冕	宇宙射线源
79	Au	0.202	0.13	b	—	—
80	Hg	0.4	<3	b	—	5.6 (Z=80~84)
81	Tl	0.192	0.2	b	—	—
82	Pb	4	2.0	a	—	—
83	Bi	0.143	<2.0	b	—	—
90	Th	0.045	0.20	c	—	6.1 (Z=90~94)
92	U	0.0262	<0.27	c	—	—

* Trimble (1975)；陨石的数据来自 Cameron (1973)；太阳光球的数据和日冕的数据引自 Kuroda (1983)；宇宙射线源的数据取自 Price (1973)；Q 值是根据 Engvold 和 Hange 于 1974 年提出的太阳光线测定值的估价（引自 Kuroda，1983)；a 误差小于 30%；b 小于 2.5 倍；c 小于 10 倍；** 未检出谱线；*** 无 f 值。

H. Palme、H. E. Suess 和 H. D. Zeh (1981) 根据 I 型碳质球粒陨石 Orgueil 和太阳光球的元素丰度，计算了初始太阳星云的元素丰度（表 1.6）和初始太阳星云的核素丰度（表1.7)。这是建立元素起源理论的事实依据，也是检验元素起源理论的重要尺度。

表 1.6 初始太阳星云的元素丰度* ($Si=10^6$)

Z	元素	由 CI 计算丰度	初始太阳星云丰度	Z	元素	由 CI 计算丰度	初始太阳星云丰度
1	H	2.5×10^{10}	2.5×10^{10}	20	Ca	5.9×10^4	5.9×10^4
2	He	2.0×10^9	2.0×10^9	21	Sc	3.5×10	3.5×10
3	Li	5.5×10	5.5×10	22	Ti	2.4×10^3	2.4×10^3
4	Be	7.3×10^{-1}	7.3×10^{-1}	23	V	2.9×10^2	2.9×10^2
5	B	6.6	6.6	24	Cr	1.35×10^4	1.35×10^4
6	C	7.9×10^6	7.9×10^6	25	Mn	8.7×10^3	8.7×10^3
7	N	2.1×10^6	2.1×10^6	26	Fe	8.6×10^5	8.6×10^5
8	O	1.7×10^7	1.7×10^7	27	Co	2.2×10^3	2.2×10^3
9	F	7.1×10^2	7.1×10^2	28	Ni	4.8×10^4	4.8×10^4
10	Ne	1.4×10^6	1.4×10^6	29	Cu	4.5×10^2	4.5×10^2
11	Na	5.7×10^4	5.7×10^4	30	Zn	1.40×10^3	1.40×10^3
12	Mg	1.01×10^6	1.01×10^6	31	Ga	3.4×10	4.4×10
13	Al	8.0×10^4	8.0×10^4	32	Ge	1.13×10^2	1.13×10^2
14	Si	1.00×10^6	1.00×10^6	33	As	6.5	6.5
15	P	8.6×10^3	8.6×10^3	34	Se	6.3×10	6.3×10
16	S	4.8×10^5	4.8×10^5	35	Br	8.0	8.0
17	Cl	5.0×10^3	5.0×10^3	36	Kr	—	2.5×10
18	Ar	—	2.2×10^5	37	Rb	6.4	6.4
19	K	3.5×10^3	3.5×10^3	38	Sr	2.6×10	2.6×10

Z	元素	由 CI 计算丰度	初始太阳星云丰度	Z	元素	由 CI 计算丰度	初始太阳星云丰度
39	Y	4.3	5.4	64	Gd	3.4×10^{-1}	3.4×10^{-1}
40	Zr	1.10×10	1.10×10	65	Tb	6.1×10^{-2}	6.1×10^{-2}
41	Nb	8.5×10^{-1}	8.5×10^{-1}	66	Dy	4.1×10^{-1}	4.1×10^{-1}
42	Mo	2.5	2.5	67	Ho	9.1×10^{-2}	9.1×10^{-2}
44	Ru	1.8	1.8	68	Er	2.6×10^{-1}	2.6×10^{-1}
45	Rh	3.3×10^{-1}	3.3×10^{-1}	69	Tm	4.1×10^{-2}	4.1×10^{-2}
46	Pd	1.32	1.32	70	Yb	2.5×10^{-1}	2.5×10^{-1}
47	Ag	5.0×10^{-1}	5.0×10^{-1}	71	Lu	3.8×10^{-2}	3.8×10^{-2}
48	Cd	1.80	1.30	72	Hf	1.8×10^{-1}	1.8×10^{-1}
49	In	1.74×10^{-1}	1.74×10^{-1}	73	Ta	2.1×10^{-2}	2.1×10^{-2}
50	Sn	3.9	2.4	74	W	1.27×10^{-1}	1.27×10^{-1}
51	Sb	2.7×10^{-1}	2.7×10^{-1}	75	Re	5.2×10^{-2}	5.2×10^{-2}
52	Te	4.8	4.8	76	Os	6.8×10^{-1}	7.2×10^{-1}
53	I	1.16	1.16	77	Ir	6.5×10^{-1}	6.5×10^{-1}
54	Xe	—	6.1	78	Pt	1.42	1.42
55	Cs	3.7×10^{-1}	3.7×10^{-1}	79	Au	1.9×10^{-1}	1.9×10^{-1}
56	Ba	4.2	4.2	80	Hg	—	4.0×10^{-1}
57	La	4.6×10^{-1}	4.6×10^{-1}	81	Tl	1.7×10^{-1}	1.7×10^{-1}
58	Ce	1.20	1.20	82	Pb	3.1	3.1
59	Pr	1.8×10^{-1}	1.8×10^{-1}	83	Bi	1.36×10^{-1}	1.36×10^{-1}
60	Nd	8.7×10^{-1}	8.7×10^{-1}				
62	Sm	2.7×10^{-1}	2.7×10^{-1}	90	Th	3.2×10^{-2}	3.2×10^{-2}
63	Eu	1.00×10^{-1}	1.00×10^{-1}	92	U	9.1×10^{-3}	9.1×10^{-3}

* Plame、Suess 和 Zeh (1981)

表 1.7 初始太阳星云的核素丰度（Si 原子数＝10^6）

（Anders，1989）[4]

元素	A	原子%	过程	丰度	元素	A	原子%	过程	丰度
1 H	1	99.9966		2.79×10^{10}		11	80.1	X	16.98
	2	0.0034	U	9.49×10^{5}	6 C	12	98.9	He	9.99×10^{6}
2 He	3	0.0142	U，h?	3.86×10^{5}		13	1.10	H，N	1.11×10^{5}
	4	99.9858	U，h	2.72×10^{9}	7 N	14	99.634	H	3.12×10^{6}
3 Li	6	7.5	X	4.28		15	0.366	H，N	1.15×10^{4}
	7	92.5	U，x，h	52.82	8 O	16	99.762	He	2.37×10^{7}
4 Be	9	100	X	0.73		17	0.038	N，H	9.04×10^{3}
5 B	10	19.9	X	4.22		18	0.200	He，N	4.76×10^{4}

续表 1.7

元素	A	原子%	过程	丰度
9 F	19	100	N	843
10 Ne	20	92.99	C	3.20×10^{6}
	21	0.226	C, Ex	7.77×10^{3}
	22	6.79	He, N	2.34×10^{5}
11 Na	23	100	CNeEx	5.74×10^{4}
12 Mg	24	78.99	N, Ex	8.48×10^{5}
	25	10.00	NeExC	1.07×10^{5}
	26	11.01	NeExC	1.18×10^{5}
13 Al	27	100	Ne, Ex	8.49×10^{4}
14 Si	28	92.23	O, Ex	9.22×10^{5}
	29	4.67	Ne, Ex	4.67×10^{4}
	30	3.10	Ne, Ex	3.10×10^{4}
15 P	31	100	Ne, Ex	1.04×10^{4}
16 S	32	95.02	O, Ex	4.89×10^{5}
	33	0.75	Ex	3.86×10^{3}
	34	4.21	O, Ex	2.17×10^{4}
	36	0.02	Ex, Ne, S	1.03×10^{2}
17 Cl	35	75.77	Ex	2860
	37	24.23	Ex, C, S	913
18 Ar	36	84.2	Ex	8.50×10^{4}
	38	15.8	O, Ex	1.60×10^{4}
	40		S, Ne	26
	40			25±14
19 K	39	93.2581	Ex	3516
	40	0.01167	S, Ex, Ne	0.440
	40			5.48
	41	6.7302	Ex	253.7
20 Ca	40	96.941	Ex	5.92×10^{4}
	42	0.647	Ex, O	395
	43	0.135	Ex, C, S	82.5
	44	2.086	Ex, S	1275
	46	0.004	Ex,C,Ne	2.4
	48	0.187	E,Ex	114
21 Sc	45	100	Ex,Ne,E	34.2
22 Ti	46	8.0	Ex	192
	47	7.3	Ex	175
	48	73.8	Ex	1771
	49	5.5	Ex	132
	50	5.4	E	130
23 V	50	0.250	Ex, E	0.732
	51	99.750	Ex	292
24 Cr	50	4.345	Ex	587
	52	83.789	Ex	1.131×10^{4}
	53	9.501	Ex	1283
	54	2.365	E	319
25 Mn	55	100	Ex, E	9550
26 Fe	54	5.8	Ex	5.22×10^{4}
	56	91.72	Ex, E	8.25×10^{5}
	57	2.2	E, Ex	1.98×10^{4}
	58	0.28	He, E, C	2.52×10^{3}
27 Co	59	100	E, C	2250
28 Ni	58	68.27	E, Ex	3.37×10^{4}
	60	26.1	E	1.29×10^{4}
	61	1.13	E, Ex, C	557
	62	3.59	E, Ex, O	1770
	64	0.91	Ex	449
29 Cu	63	69.17	Ex, C	361
	65	30.83	Ex	161
30 Zn	64	48.63	Ex, E	613
	66	27.90	E	352
	67	4.10	E, S	51.7
	68	18.75	E, S	236
	70	0.62	E, S	7.8
31 Ga	69	60.108	S, E, γ	22.7
	71	38.892	S, E, γ	15.1
32 Ge	70	20.5	S, E	24.4
	72	27.4	S, E, γ	32.6
	73	7.8	E, S, γ	9.28
	74	36.5	E, S, γ	43.4
	76	7.8	E	9.28
33 As	75	100	R, S	6.56
34 Se	74	0.88	P	0.55

续表 1.7

元素		A	原子%	过程	丰度
		76	9.0	S, P	5.6
		77	7.6	S	4.7
		78	23.6	R, S	14.7
		80	49.7	R, S	30.9
		82	9.2	R	5.7
35	Br	79	50.69	R, S	5.98
		81	49.31	R, S	5.82
36	Kr	78	0.339	P	0.153
		80	2.22	S, P	0.999
		82	11.45	S	5.15
		83	11.47	R, S	5.16
		84	57.11	R, S	25.70
		86	17.42	S, R	7.84
37	Rb	85	72.165	"R, S"	5.12
		87	27.835	S	1.97
		87			2.11
38	Sr	84	0.56	P	0.132
		86	9.86	S	2.32
		87	7.00	S	1.64
		87			1.51
		88	82.58	S, R	19.41
39	Y	89	100	S	4.64
40	Zr	90	51.45	S	5.87
		91	11.22	S	1.28
		92	17.15	S	1.96
		94	17.38	S	1.98
		96	2.80	R	0.320
41	Nb	93	100	S	0.698
42	Mo	92	14.84	P	0.378
		94	9.25	P	0.236
		95	15.92	R, S	0.406
		96	16.68	S	0.425
		97	9.55	R, S	0.244
		98	24.13	R, S	0.615
		100	9.63	R	0.246
44	Ru	96	5.52	P	0.103
		98	1.88	P	0.0350
		99	12.7	R, S	0.236
		100	12.6	S	0.234
		101	17.0	R, S	C.316
		102	31.6	R, S	0.588
		104	18.7	R	0.348
45	Rh	103	100	R, S	0.344
46	Pd	102	1.020	P	0.0142
		104	11.14	S	0.155
		105	22.33	R, S	0.310
		106	27.33	R, S	0.380
		108	26.46	R, S	0.368
		110	11.72	R	0.163
47	Ag	107	51.839	R, S	0.252
		109	48.161	R, S	0.234
48	Cd	106	1.25	P	0.0201
		108	0.89	P	0.0143
		110	12.49	S	0.201
		111	12.80	R, S	0.206
		112	24.13	S, R	0.388
		113	12.22	R, S	0.197
		114	28.73	S, R	0.463
		116	7.49	R	0.121
49	In	113	4.3	P, S, γ	0.0079
		115	95.7	R, S	0.176
50	Sn	112	0.973	P	0.0372
		114	0.659	P, S	0.0252
		115	0.339	P, S, P, γ	0.0129
		116	14.538	S, γ	0.555
		117	7.672	R, S	0.293
		118	24.217	S, R	0.925
		119	8.587	S, γ	0.328
		120	32.596	S, R	1.245
		122	4.632	R	0.177
		124	5.787	R	0.221
51	Sb	121	57.362	R, S	0.177

续表 1.7

元素	A	原子%	过程	丰度
	123	42.638	R	0.132
52 Te	120	0.09	P	0.0043
	122	2.57	S	0.124
	123	0.89	S	0.0428
	124	4.76	S	0.229
	125	7.10	R, S	0.342
	126	18.89	R, S	0.909
	128	31.73	R	1.526
	130	33.97	R	1.634
53 I	127	100	R	0.90
54 Xe	124	0.121	P	0.00571
	126	0.108	P	0.00509
	128	2.19	S	0.103
	129	27.34	R	1.28
	130	4.35	S	0.205
	131	21.69	R	1.02
	132	26.5	R, S	1.24
	134	9.76	R	0.459
	136	7.94	R	0.373
55 Cs	133	100	R, S	0.372
56 Ba	130	0.106	P	0.00476
	132	0.101	P	0.00453
	134	2.417	S	0.109
	135	6.592	R, S	0.296
	136	7.854	S	0.353
	137	11.23	S, γ	0.504
	138	71.70	S	3.22
57 La	138	0.0089	P	0.000397
	138			0.000409
	139	99.911	S, γ	0.446
58 Ce	136	0.19	P	0.00216
	138	0.25	P	0.00284
	138			0.00283
	140	88.48	S, γ	1.005
	142	11.08	R	0.126
59 Pr	141	100	R, S	0.167
60 Nd	142	27.13	S	0.225
	143	12.18	R, S	0.101
	143			0.100
	144	23.80	S, R	0.197
	145	8.30	R, S	0.0687
	146	17.19	R, S	0.142
	148	5.76	R	0.0477
	150	5.64	R	0.0467
62 Sm	144	3.1	P	0.00800
	147	15.0	R, S	0.0387
	147			0.0399
	148	11.3	S	0.0292
	149	13.8	R, S	0.0356
	150	7.4	S	0.0191
	152	26.7	R, S	0.0689
	154	22.7	R	0.0586
63 Eu	151	47.8	R, S	0.0465
	153	52.2	R, S	0.0508
64 Gd	152	0.20	P, S	0.00066
	154	2.18	S	0.00719
	155	14.80	R, S	0.0488
	156	20.47	R, S	0.0676
	157	15.65	R, S	0.0516
	158	24.84	R, S	0.0820
	160	21.86	R	0.0721
65 Tb	159	100	R	0.0603
66 Dy	156	0.056	P	0.000221
	158	0.096	P	0.000378
	160	2.34	S	0.00922
	161	18.91	R	0.0745
	162	25.51	R, S	0.101
	163	24.90	R	0.0982
	164	28.19	R, S	0.111
67 Ho	165	100	R	0.0889
68 Er	162	0.14	P	0.000351
	164	1.61	P, S	0.00404

续表 1.7

元素		A	原子%	过程	丰度	元素		A	原子%	过程	丰度
		166	33.6	R, S	0.0843			188	13.3	R, S	0.0898
		167	22.95	R	0.0576			189	16.1	R	0.109
		168	26.8	R, S	0.0672			190	26.4	R	0.178
		170	14.9	R	0.0374			192	41.0	R	0.277
69	Tm	169	100	R, S	0.0378	77	Ir	191	37.3	R	0.247
70	Yb	168	0.13	P	0.000322			193	62.7	R	0.414
		170	3.05	S	0.00756	78	Pt	190	0.0127	P	0.000170
		171	14.3	R, S	0.0354			192	0.78	S	0.0105
		172	21.9	R, S	0.0543			194	32.9	R	0.441
		173	16.12	R, S	0.0400			195	33.8	R	0.453
		174	31.8	S, R	0.0788			196	25.2	R	0.338
		176	12.7	R	0.0315			198	7.19	R	0.0963
71	Lu	175	97.41	R, S	0.0357	79	Au	197	100	R	0.187
		176	2.59	S	0.000951	80	Hg	196	0.1534	P	0.00052
		176			0.001035			198	9.968	S	0.0339
72	Hf	174	0.162	P	0.000249			199	16.873	R, S	0.0574
		176	5.206	S	0.00802			200	23.096	S, γ	0.0785
		176			0.00793			201	13.181	S, γ	0.0448
		177	18.606	R, S	0.0287			202	29.863	S, γ	0.1015
		178	27.297	R, S	0.0420			204	6.865	R	0.0233
		179	13.629	R, S	0.0210	81	Tl	203	29.524	R, S	0.0543
		180	35.100	S, γ	0.0541			205	70.476	S, R	0.1297
73	Ta	180	0.012	P, S, γ	2.48×10^{-6}	82	Pb	204	1.94	S	0.0611
		181	99.988	R, S	0.0207			206	19.12	R, S	0.602
74	W	180	0.13	P	0.000173			206			0.593
		182	26.3	R, S	0.0350			207	20.62	R, S	0.650
		183	14.3	R, S	0.0190			207			0.644
		184	30.67	R, S	0.0408			208	58.31	R, S	1.837
		186	28.6	R	0.0380			208			1.828
75	Re	185	37.40	R, S	0.0193	83	Bi	209	100	R, S	0.144
		187	62.6	R	0.0324	90	Th	232	100	R_A	0.0335
		187			0.0351			232			0.0420
76	Os	184	0.018	P	0.000122	92	U	235	0.7200	R_A	6.48×10^{-5}
		186	1.58	S	0.0107			235			0.00573
		187	1.6	S	0.0108			238	99.2745	R_A	0.00893
		187			0.00807			238			0.0181

U 宇宙核合成；H 氢燃烧；N 热或爆炸氢燃烧；He 氦燃烧；C 碳燃烧；O 氧燃烧；Ne 氖燃烧；Ex 爆炸核合成；E 核统计平衡；S S过程；R γ过程；R_A 形成锕系的γ过程；P P过程；X 宇宙线蜕变

1989年，Anders 发表了太阳系元素和核素丰度最新资料（表1.8）[4]。

表1.8　太阳系元素丰度（10^6Si 原子）

（Anders et al.，1989）[4]

元素	Anders et al.（1989）	σ（%）	N	CI 型球粒陨石平均	Orgueil 陨石
1　H	2.79×10^{10}		—		2.02%
2　He	2.72×10^{9}		—		56nL/g
3　Li	57.1	9.2	4	1.50×10^{-6}	1.49×10^{-6}
4　Be	0.73	9.5	(8)	2.49×10^{-8}	2.49×10^{-8}
5　B	21.2	10	1	8.7×10^{-7}	8.7×10^{-7}
6　C	1.01×10^{7}		—		3.45%
7　N	3.13×10^{6}		—		3.18×10^{-3}
8　O	2.38×10^{7}	10	—		46.40%
9　F	843	15	7	6.07×10^{-5}	5.82×10^{-5}
10　Ne	3.44×10^{6}	14	—		203pL/g
11　Na	5.74×10^{4}	7.1	20	5×10^{-3}	4.9×10^{-3}
12　Mg	1.074×10^{6}	3.8	15	9.89%	9.53%
13　Al	8.49×10^{4}	3.6	19	8.68×10^{-3}	8.69×10^{-3}
14　Si	1.00×10^{6}	4.4	9	10.64%	10.67%
15　P	1.04×10^{4}	10	4	1.22×10^{-3}	1.18×10^{-3}
16　S	5.15×10^{5}	13	5	6.25%	5.25%
17　Cl	5240	15	10	7.04×10^{-4}	6.98×10^{-4}
18　Ar	1.01×10^{5}	6	—		751pL/g
19　K	3770	7.7	29	5.58×10^{-4}	5.66×10^{-4}
20　Ca	6.11×10^{4}	7.1	15	9.28×10^{-3}	9.02×10^{-3}
21　Sc	34.2	8.6	18	5.82×10^{-6}	5.83×10^{-6}
22　Ti	2400	5.0	7	4.36×10^{-4}	4.36×10^{-4}
23　V	293	5.1	9	5.65×10^{-5}	5.62×10^{-5}
24　Cr	1.35×10^{4}	7.6	13	2.66×10^{-3}	2.66×10^{-3}
25　Mn	9550	9.6	20	1.99×10^{-3}	1.98×10^{-3}
26　Fe	9.00×10^{5}	2.7	19	19.04%	18.51%
27　Co	2250	6.6	18	5.02×10^{-4}	5.07×10^{-4}
28　Ni	4.93×10^{4}	5.1	27	1.10%	1.10%
29　Cu	522	11	8	1.26×10^{-4}	1.19×10^{-4}
30　Zn	1260	4.4	27	3.12×10^{-4}	3.11×10^{-4}
31　Ga	37.8	6.9	14	1.00×10^{-5}	1.01×10^{-5}
32　Ge	119	9.6	31	3.27×10^{-5}	3.26×10^{-5}
33　As	6.56	12	18	1.86×10^{-6}	1.85×10^{-6}

续表1.8

元素	Anders et al. (1989)	σ (%)	N	C1型球粒陨石平均	Orgueil陨石
34 Se	62.1	6.4	18	1.86×10^{-5}	1.82×10^{-5}
35 Br	11.8	19	(18)	3.57×10^{-6}	3.56×10^{-6}
36 Kr	45	18	—		8.7pL/g
37 Rb	7.09	6.6	19	2.30×10^{-6}	2.30×10^{-6}
38 Sr	23.5	8.1	18	7.80×10^{-6}	7.80×10^{-6}
39 Y	4.64	6.0	5	1.56×10^{-6}	1.53×10^{-6}
40 Zr	11.4	6.4	5	3.94×10^{-6}	3.95×10^{-6}
41 Nb	0.698	1.4	2	2.46×10^{-7}	2.46×10^{-7}
42 Mo	2.55	5.5	2	9.28×10^{-7}	9.28×10^{-7}
44 Ru	1.86	5.4	9	7.12×10^{-7}	7.14×10^{-7}
45 Rh	0.344	8	(7)	1.34×10^{-7}	1.34×10^{-7}
46 Pd	1.39	6.6	25	5.60×10^{-7}	5.56×10^{-7}
47 Ag	0.486	2.9	6	1.99×10^{-7}	1.97×10^{-7}
48 Cd	1.61	6.5	30	6.86×10^{-7}	6.80×10^{-7}
49 In	0.184	6.4	24	8×10^{-8}	7.78×10^{-8}
50 Sn	3.82	9.4	11	1.72×10^{-6}	1.68×10^{-6}
51 Sb	0.309	18	22	1.42×10^{-7}	1.33×10^{-7}
52 Te	4.81	10	17	2.32×10^{-6}	2.27×10^{-6}
53 I	0.90	21	(11)	4.33×10^{-7}	4.33×10^{-7}
54 Xe	4.7	20	—		8.6pL/g
55 Cs	0.372	5.6	20	1.87×10^{-7}	1.86×10^{-7}
56 Ba	4.49	6.3	8	2.34×10^{-6}	2.34×10^{-6}
57 La	0.4460	2.0	4	2.347×10^{-7}	2.36×10^{-7}
58 Ce	1.136	1.7	4	6.032×10^{-7}	6.19×10^{-7}
59 Pr	0.1669	2.4	(20)	8.91×10^{-8}	9×10^{-8}
60 Nd	0.8279	1.3	4	4.524×10^{-7}	4.63×10^{-7}
62 Sm	0.2582	1.3	4	1.471×10^{-7}	1.44×10^{-7}
63 Eu	0.0973	1.6	4	5.60×10^{-8}	5.47×10^{-8}
64 Gd	0.3300	1.4	4	1.966×10^{-7}	1.99×10^{-7}
65 Tb	0.0603	2.2	(21)	3.63×10^{-8}	3.53×10^{-8}
66 Dy	0.3942	1.4	4	2.427×10^{-7}	2.46×10^{-7}
67 Ho	0.0889	2.4	(23)	5.56×10^{-8}	5.52×10^{-8}
68 Er	0.2508	1.3	4	1.589×10^{-7}	1.62×10^{-7}
69 Tm	0.0378	2.3	(20)	2.42×10^{-8}	2.2×10^{-8}
70 Yb	0.2479	1.6	4	1.625×10^{-7}	1.66×10^{-7}
71 Lu	0.0367	1.3	4	2.43×10^{-8}	2.45×10^{-8}

续表1.8

元素	Anders et al.（1989）	σ（%）	N	CI型球粒陨石平均	Orgueil陨石
72 Hf	0.154	(1.9)	(3)	1.04×10^{-7}	1.08×10^{-7}
73 Ta	0.0207	1.8	2	1.42×10^{-8}	1.40×10^{-8}
74 W	0.133	5.1	3	9.26×10^{-8}	9.23×10^{-8}
75 Re	0.0517	9.4	21	3.65×10^{-8}	3.71×10^{-8}
76 Os	0.675	6.3	16	4.86×10^{-7}	4.83×10^{-7}
77 Ir	0.661	6.1	36	4.81×10^{-7}	4.74×10^{-7}
78 Pt	1.34	7.4	10	9.90×10^{-7}	9.73×10^{-7}
79 Au	0.187	15	41	1.40×10^{-7}	1.45×10^{-7}
80 Hg	0.34	12	—	2.58×10^{-7}	2.58×10^{-7}
81 Tl	0.184	9.4	18	1.42×10^{-7}	1.43×10^{-7}
82 Pb	3.15	7.8	3	2.47×10^{-6}	2.43×10^{-6}
83 Bi	0.144	8.2	13	1.14×10^{-7}	1.11×10^{-7}
90 Th	0.0335	5.7	9	2.94×10^{-8}	2.86×10^{-8}
92 U	0.0090	8.4	16	8.1×10^{-9}	8.1×10^{-9}

太阳系元素丰度的规律

1917年，W. D. Harkins 将318个铁陨石和125个石陨石中7种主要元素的丰度排列为O、Fe、Ni、Si、Mg、S和Ca，全为原子序数为偶数的元素，总丰度达98.6%。Oddo（1914）指出，元素的丰度与原子核的结构呈明显周期性，原子序数为偶数的元素丰度比相邻的两个奇数元素的丰度值高，这种规律称为Oddo-Harkins规律，即偶数规则。Oddo还指出上部岩石圈86.5%是由原子量A可被4整除的元素组成，即具有$4n$质量数的核素，其丰度值很高，如^{12}C、^{16}O……^{40}Ca、^{48}Ti等。

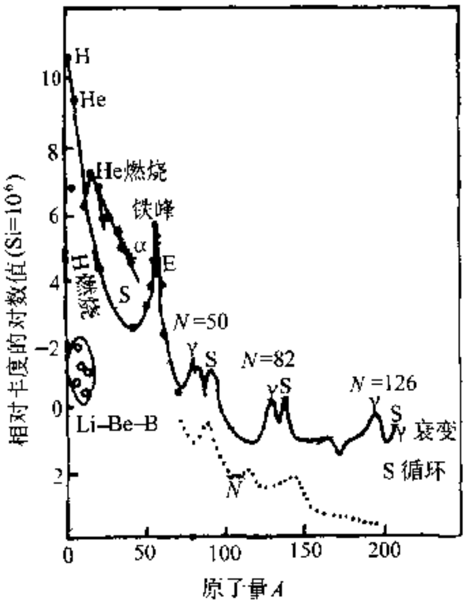


图1.2　核素的宇宙丰度曲线

当N=50、82和126时，曲线呈现出明显的双峰，A分别为80、90、130、138和191、208；α、e、γ、S代表过程

丰度的另一特点是氢是最丰富的元素，氦次之，它们共占原子总数的99%以上，而Li、Be、B与邻近元素相比则丰度特别低。

在原子量A为1～100的区域，核素丰度大致按指数规律下降；$A>100$，丰度曲线变得平缓，斜率降低；以^{56}Fe为中心，丰度曲线出现突出的峰值；在A为80、90、130、138、196、208处，丰度曲线出现双峰；某些富含质子的重核素丰度低（图1.2）。

对核素的偶-偶核，偶-奇核，奇-偶核及奇-奇核的丰度分别作图，可以看出：偶-偶核的丰度最高，而奇-奇核的丰度低。S和γ过程一般形成富含中子的核，俘获截面大的核素丰度值高；P

过程形成丰度低的富含质子的核素；α过程形成一系列丰度高的 A 为4的倍数的核素（$A=20\sim40$）；γ过程形成的核素，当质子为幻数时（$N=50, 80$），偶 A 核的丰度比奇 A 核高。

第二节　元素在地球中的分布

研究元素及其同位素在地球中，特别是在地壳中的分布，是地球化学的重要任务之一。地球化学的产生与发展首先就是从研究化学元素在地壳中的分布开始的。

一、地壳元素丰度的计算[3]

元素地球丰度是指化学元素在地球化学系统中的平均分布量。不同自然体系元素有不同的分布，因而就相应有元素的地球丰度、地壳丰度，元素的地壳丰度又可划分为区域地壳元素丰度，各种岩石的元素丰度；地球的元素丰度又可划分为地壳、上地幔、下地幔和地核等元素丰度。研究得最详细和较准确的是地壳的元素丰度。

1889年，美国地质调查所 F. W. Clarke 发表了《化学元素的相对丰度》一文，根据1091个分析数据，提出了19种元素在固体地壳和大洋中的平均百分含量。此后，经五次修改（1908年、1911年、1916年、1920年、1924年）于1924年发表了《地球化学资料》第五版，Clarke 根据 H. S. Washington 1917年汇集的8602个火成岩数据中的5159个上等数据，计算了火成岩的平均组成。并假定火成岩占95%，沉积岩占5%（其中页岩4%，砂岩0.75%，灰岩0.25%），计算海平面以下10mile（16km）厚的“岩石圈”平均组成。1924年，他和华盛顿发表了《地球的化学组成》一文，首次提出了61种元素的地壳平均含量。

克拉克在计算地壳元素丰度时，为了求得火成岩和沉积岩的质量比值，假设地壳的计算深度为16km，其出发点是世界上最高山脉的海拔高度和最深海洋深度之和接近16km。这个假设为后来的学者所沿用，是因为16km 深度的物质状态和成分，属于人们可以直接观测得到的范围。克拉克和费尔斯曼（1922）的地壳元素丰度，除16km 深的岩石圈以外，还包括了水圈和气圈的平均化学成分。采用的岩石圈、水圈和大气圈的质量比值为93%∶7%∶0.03%。在计算火成岩平均化学成分时，先按48个地理区求各地区平均值，再归纳为9个 包括各大洲和大洋岛屿的平均值，用算术平均值求出整个地壳的平均值。克拉克的地壳元素丰度，实际上只代表陆地区域内岩石圈成分。

戈尔德施密特则采集了冰川成因的沉积物（77个样），用其成分代表岩石圈平均化学成分，其结果与克拉克的结果相似。他还对微量元素的丰度作了大量补充和修订。

我们常用的维纳格拉多夫（1962）的地壳元素丰度表，是以两份酸性岩加一份基性岩的平均成分计算得出的。

澳大利亚地球化学家 S. R. Taylor（1964，1985）[8][9]从稀土元素地球化学的角度计算元素的地壳丰度，他的研究成果表明：

1. 在沉积过程中稀土元素没有发生显著的分异。

2. 太古宙和太古宙以后沉积岩稀土组成明显不同；太古宙沉积岩以富集 Eu 或无 Eu 亏损为特征；太古宙后沉积岩以 Eu 亏损为特征，不同时代沉积岩稀土组成模式相互平行

变化，区别仅在于稀土总含量不同。

3.太古宙后沉积岩稀土组成的一致性表明，沉积岩代表了地壳表面大面积平均取样。

基于上述特点，可以用沉积岩平均成分代表上部大陆地壳的元素丰度，即用太古宙后页岩平均（PAAS）值扣除20%计算上部陆壳元素丰度。整个陆壳的平均成分是依据于地壳生长模式计算（75%地壳在25亿年前形成），下陆壳成分由整个陆壳成分扣除上陆壳成分（占25%）计算获得（表1.9）。

表1.9 地幔、洋壳、陆壳元素丰度[9]

	原始地幔1	原始地幔2	洋壳	整个陆壳	上陆壳	下陆壳	太古宙上地壳	太古宙整个地壳
SiO_2 (%)	49.9	49.3	49.5	59.3	66.0	54.4	60.1	57.0
TiO_2 (%)	0.16	0.21	1.5	0.9	0.5	1.0	0.8	1.0
Al_2O_3 (%)	3.64	3.93	16.0	15.9	15.2	16.1	15.3	15.2
FeO (%)	8.0	7.86	10.5	9.1	4.5	10.6	8.0	9.6
MgO (%)	35.1	34.97	7.7	5.3	2.2	6.3	4.7	5.9
CaO (%)	2.89	3.19	11.3	7.4	4.2	8.5	6.2	7.3
Na_2O (%)	0.34	0.27	2.8	3.1	3.9	2.8	3.3	3.0
K_2O (%)	0.02	0.018	0.15	1.1	3.4	0.34	1.8	0.9
Li	0.83	2.1	10	13	20	11		
Be	60	—	0.5	1.5	3	1.0		
B	0.6	—	4	10	15	8.3		
Na	2500	2400	2	2.3 (%)	2.89 (%)	2.08 (%)	2.45 (%)	2.23 (%)
Mg (%)	21.2	21.1	4.64	3.20	1.33	3.8	2.83	3.56
Al (%)	1.93	2.08	8.47	8.41	8.04	8.52	8.1	8.04
Si (%)	23.3	23.0	23.1	26.77	30.8	25.42	28.08	26.63
K	180	151	1250	0.91 (%)	2.8 (%)	0.28	1.50	0.75
Ca (%)	2.07	2.27	8.08	5.29	3.0	6.07	4.43	5.22
Sc	13	15	38	30	11	36	14	30
Ti	960	1260	0.90	5400	3000	6000	5000	6000
V	128	77	250	230	60	285	195	245
Cr	3000	2342	270	185	35	235	180	230
Mn	1000	1016	1000	1400	600	1670	1400	1500
Fe (%)	6.22	6.11	8.16	7.07	3.5	8.24	6.22	7.46
Co	100	101	47	29	10	35	25	30
Ni	2000	1961	135	105	20	135	105	130
Cu	28	29	86	75	25	90	—	80
Zn	50	37	85	80	71	83		
Ga	3	4	17	18	17	18		
Ge	1.2	1.13	1.5	1.6	1.6	1.6		
As	0.1	0.02	1.0	1.0	1.5	0.8		
Se	41*	—*	160*	0.05	0.05	0.05		

续表1.9

	原始地幔[1]	原始地幔[2]	洋壳	整个陆壳	上陆壳	下陆壳	太古宙上地壳	太古宙整个地壳
Rb	0.55	0.39	2.2	32	112	5.3	50	28
Sr	17.8	16.2	130	260	350	230	240	215
Y	3.4	3.26	32	20	22	19	18	19
Zr	8.3	13	80	100	190	70	125	100
Nb	0.56	0.97	2.2	11	25	6		
Mo	59*	—	1.0	1.0	1.5	0.8		
Ru	4.3*	—	1.0					
Rh	1.7*	—	0.2					
Pd	3.9*	—	<0.2*	1.0*	0.5*	1*		
Ag	19*	3*	26*	80*	50*	90*		
Cd	40*	20*	130*	98*	98*	98*		
In	18*	6*	72*	50*	50*	50*		
Sn	<1	0.60	1.4	2.5	5.5	1.5		
Sb	25*	—	17*	0.2	0.2	0.2		
Te	22*	—	3*			0.1		
Cs	18*	20*	30*	1.0	3.7	0.1		
Ba	5.1	5.22	25	250	550	150	265	220
La	551*	570*	3.7	16	30	11	20	15
Ce	1436*	1400*	11.5	33	64	23	42	31
Pr	206*	—	1.8	3.9	7.1	2.8	4.9	3.7
Nd	1067*	1020*	10.0	16	26	12.7	20	16
Sm	347*	320*	3.3	3.5	4.5	3.17	4.0	3.4
Eu	131*	130*	1.3	1.1	0.88	1.17	1.2	1.1
Gd	459*	—	4.6	3.3	3.8	3.13	3.4	3.2
Tb	87*	90*	0.87	0.60	0.64	0.59	0.57	0.59
Dy	572*	—	5.7	3.7	3.5	3.6	3.4	3.6
Ho	128*	—	1.3	0.78	0.80	0.77	0.74	0.77
Er	374*	—	3.7	2.2	2.3	2.2	2.1	2.2
Tm	54*	—	0.54	0.32	0.33	0.32	0.30	0.32
Yb	372*	320*	5.1	2.2	2.2	2.2	2.0	2.2
Lu	57*	60*	0.56	0.30	0.32	0.29	0.31	0.33
Hf	0.27	0.33	2.5	3.0	5.8	2.1	3	3
Ta	0.04	0.04	0.3	1.0	2.2	0.6		
W	16	12	0.5	1.0	2.0	0.7		
Re	0.25	0.21	0.9*	0.5*	0.5*	0.5*		
Os	3.8	2.9	<0.004*					
Ir	3.2	2.97	0.02*	0.1*	0.02*	0.13*		
Pt	8.7	—	2.3*					
Au	1.3	0.5	0.23*	3.0*	1.8*	3.4*		
Tl	6	0.01	12*	360*	750*	230*		
Pb	120	120	0.8*	8.0	20	4.0		

续表1.9

	原始地幔[1]	原始地幔[2]	洋壳	整个陆壳	上陆壳	下陆壳	太古宙上地壳	太古宙整个地壳
Bi	10	3.3	7*	60*	127*	38*		
Th	64	76.5	0.22	3.5	10.7	1.06	5.7	2.9
U	18	19.6	0.10	0.91	2.8	0.28	1.5	0.75
Hg			20*					

* 10^{-9}，1 据 S.R.Taylor（1985）；2 据 Anderson D.L.（1983）；除标明外，含量均为10^{-6}

於崇文教授等（1987）将元素丰度定义为成岩时的初始平均含量，不包括成岩以后后期地质作用所造成的元素含量的增益或亏损。在计算时采用柯尔莫各洛夫正态检验法剔除不服从正态的超差样品，以消除后期叠加作用影响，他们已用这种方法系统研究了我国南岭地区区域元素丰度。

另一类计算方法是以全球地壳结构模型为基础进行计算，主要有 A.Poldervaart，A.Б.Ронов 和黎彤。

A.Poldervaart（1955）在计算地壳元素丰度时，首先根据地球物理资料，将地壳划分为四个区：深洋区（A），浅洋区（B），地盾区（C），褶皱带区（D）。取莫氏面为计算深度的下限，分别计算各区的物质成分。各区物质分布按地壳均衡理论进行拟定（表1.10，图1.3）。在各物质分布中，均考虑了各种不同岩类的厚度、比重，从而计算出它们的总重量，在计算各区平均成分时，是按重量加权进行平均计算的。在计算整个地壳平均成分时，则是根据各区的平均成分，按各区占地壳总重量的百分数进行质量加权平均而计算，各区占地壳总重量百分比为：深洋区20.3%，浅洋区16.8%，地盾区43.8%，褶皱带区（包括火山岛屿）19.1%。

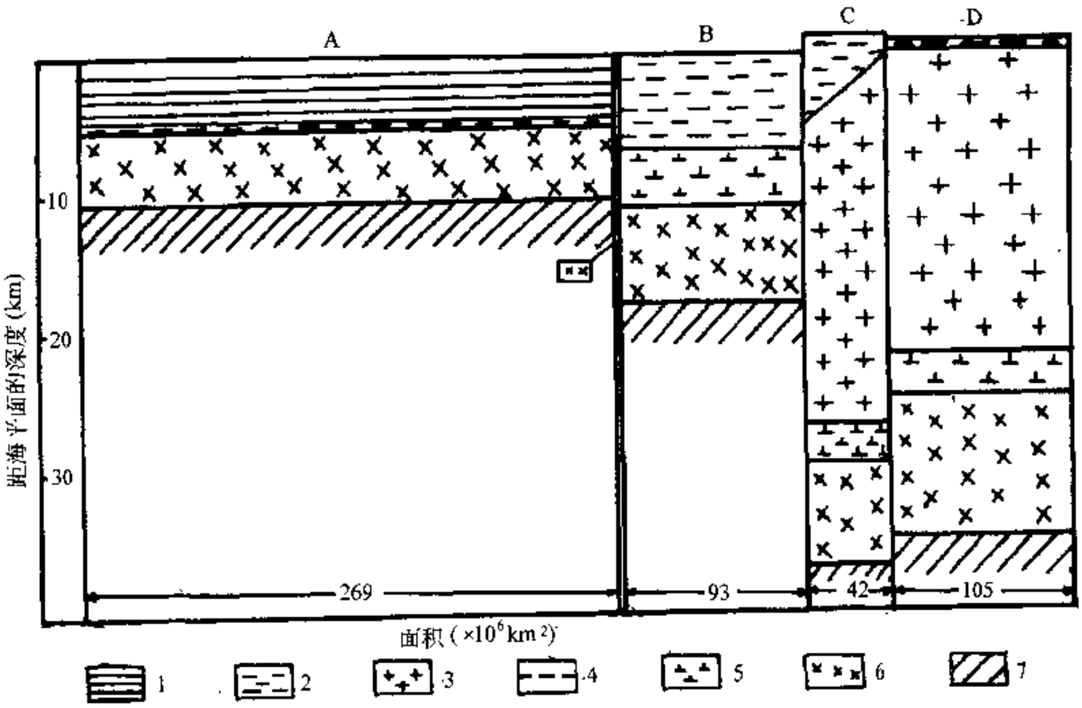


图1.3 地壳物质均衡图

1 水；2 沉积岩；3 花岗闪长岩；4 安山岩；5 闪长岩；6 玄武岩；7 地幔

表1.10　地壳各区物质的分布

	面积 ($\times 10^6 km^2$)	平均高度以海平面为准 (km)	沉积物平均厚度 (km)	岩石平均厚度及其代表成分 (km)	莫氏面在海平面下的平均深度 (km)
深洋区	268	−4.5	0.6	5.75（橄榄玄武岩）	10.75
浅洋区	93	−1.75	5.0	11{4（闪长岩） 2（拉斑玄武岩） 5（橄榄玄武岩）	18
地盾区	105	+1.75	0.5	35.5{22（"花岗闪长岩"） 2.8（闪长岩） 10.5（拉斑玄武岩） （橄榄玄武岩）	35
褶皱带区	42	+1.25	3（包括火山沉积物）	35.5{24.5（花岗闪长岩） 2.8（闪长岩） 8（拉斑玄武岩） （橄榄玄武岩）	37
附火山岛屿	2	+0.5	—	14.5{4（安山岩） 4.5（拉斑玄武岩） 6（橄榄玄武岩）	14

A. Б. Ронов 等(1967)[10]在计算地壳元素丰度时所采用的地壳结构模型与Poldervaart不同，他们将地壳划分为大陆型、过渡型和大洋型地壳，计算的深度以莫氏面为界，在莫氏面以上，在每一类型的地壳中按岩石类型划分成不同的壳层，如"沉积岩"壳层，"花岗岩"壳层，"玄武岩"壳层等。分别计算各类型地壳以及各壳层面积、体积、质量及平均成分，然后按其质量比例进行加权平均（表1.11，图1.4）。

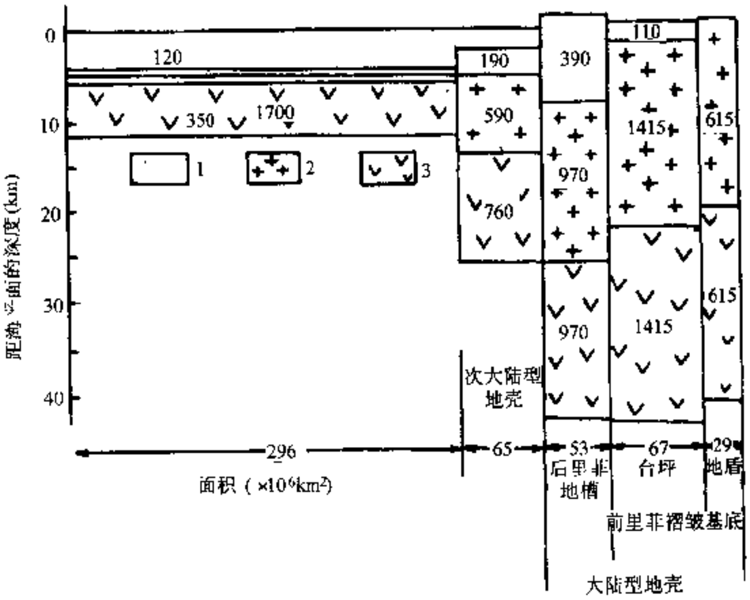


图1.4　地壳和按壳层划分的结构图式

（А. Б. Ронов，1967）

1 沉积岩壳；2 花岗岩壳；3 玄武岩壳

表 1.11 地壳大陆壳层、次大陆壳层和大洋壳层的体积、质量和平均化学成分[10]

地壳类型	壳层	体积 ($\times10^6km^3$)	平均厚度 (km)	质量 ($\times10^{24}g$)	组分含量 (%)															
					SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	C	CO_2	S	Cl	H_2O^+
大陆型	沉积壳层	500	3.4	1.29	49.95	0.65	13.01	2.98	2.82	0.11	3.10	11.67	1.57	2.04	0.17	0.47	8.28	0.15	0.19	2.92
	“花岗岩壳层”	3000	20.1	8.20	63.94	0.57	15.18	2.00	2.86	0.10	2.21	3.98	3.06	3.29	0.20	0.17	0.84	0.04	0.05	1.53
	“玄武岩壳层”	3000	20.1	8.70	58.23	0.9	15.49	2.86	4.78	0.19	3.85	6.05	3.10	2.58	0.30	0.11	0.51	0.03	0.03	1.00
	整个大陆壳层	6500	43.6	18.19	60.22	0.73	15.18	2.48	3.77	0.14	3.06	5.51	2.97	2.86	0.24	0.16	1.21	0.04	0.05	1.38
次大陆型	沉积壳层	190	2.9	0.48	49.95	0.65	13.01	2.98	2.82	0.11	3.10	11.67	1.57	2.04	0.17	0.47	8.28	0.15	0.19	2.92
	“花岗岩壳层”	590	9.1	1.61	63.94	0.57	15.18	2.00	2.86	0.10	2.21	3.98	3.06	3.29	0.20	0.17	0.84	0.04	0.05	1.53
	“玄武岩壳层”	760	11.7	2.21	58.23	0.9	15.49	2.86	4.78	0.19	3.85	6.05	3.10	2.58	0.30	0.10	0.51	0.03	0.03	1.00
	整个次大陆壳层	1540	23.7	4.30	59.45	0.74	15.08	2.53	3.85	0.16	3.17	5.91	2.89	2.79	0.26	0.17	1.49	0.06	0.06	1.42
大洋型	沉积壳层（Ⅰ层）	120	0.4	0.19	40.63	0.62	11.31	4.62	0.97	0.34	2.95	16.70	1.13	2.03	0.15	0.26	13.27	—	—	5.02
	火山沉积壳层（Ⅱ层）	350	1.2	0.96	45.50	1.09	14.46	3.20	4.15	0.25	5.27	14.03	2.00	1.02	0.16	0.12	6.08			2.67
	玄武岩壳层	1700	5.7	4.92	49.58	1.51	17.13	2.02	6.84	0.17	7.21	11.75	2.75	0.18	0.17	0.01	—	0.03	0.03	0.69
	整个大洋壳层	2170	7.3	6.07	48.65	1.4	16.52	2.29	6.23	0.18	6.79	12.28	2.57	0.37	0.15	0.03	1.37	0.02	0.02	1.14
	整个地壳	10210	20.0	28.56	57.64	0.88	14.45	2.43	4.30	0.15	3.87	7.01	2.87	2.32	0.23	0.13	1.29	0.04	0.05	1.33

我国学者黎彤等在计算地壳元素丰度时则是采用全球地壳模型，运用分区分岩类综合平均方法进行计算。其地壳模型采用 Poldervaart 的分类，岩石类型的平均元素含量采用 Turekian(1961)和维纳格拉多夫(1962)的资料。计算方法是先计算各地壳构造单元(或区)的丰度，然后计算各区的丰度。整个地壳元素丰度按各区质量加权平均求得，在计算各构造单元元素丰度时，采用岩石类型质量加权法平均。黎彤的地壳元素丰度表，首次提供了区域地壳丰度资料，建立了地壳分区丰度体系。他所采用的地壳内火成岩与沉积岩比例为92.9:7.1；酸性岩和基性岩比例为1:1.2。他分别计算了大洋地壳、大陆地壳、台盾区地壳、褶皱区地壳、陆地地壳。中国陆壳的元素丰度列于表1.12、1.13、1.14。

表1.12 中国陆壳的元素丰度（10^{-6}）

（据黎彤，1988）

原子序数	元素符号	元素丰度	原子序数	元素符号	元素丰度
1	H	2.14×10^3	27	Co	32
2	He	—	28	Ni	57
3	Li	44	29	Cu	38
4	Be	4.4	30	Zn	86
5	B	15	31	Ga	20
6	C	5.5×10^3	32	Ge	1.2
7	N	37	33	As	1.9
8	O	4.77×10^5	34	Se	7.4×10^{-2}
9	F	9.9×10^2	35	Br	3.3
10	Ne	—	36	Kr	—
11	Na	2.36×10^4	37	Rb	1.5×10^2
12	Mg	2.15×10^4	38	Sr	6.9×10^2
13	Al	7.15×10^4	39	Y	27
14	Si	2.7×10^5	40	Zr	1.6×10^2
15	P	1.9×10^3	41	Nb	34
16	S	2.3×10^2	42	Mo	2.0
17	Cl	89	43	Tc	—
18	Ar	—	44	Ru	—
19	K	2.34×10^4	45	Rh	—
20	Ca	4.32×10^4	46	Pd	—
21	Sc	11	47	Ag	5×10^{-2}
22	Ti	6.6×10^3	48	Cd	5.5×10^{-2}
23	V	99	49	In	4.2×10^{-2}
24	Cr	63	50	Sn	4.1
25	Mn	7.8×10^2	51	Sb	0.15
26	Fe	5.08×10^4	52	Te	—

续表1.12

原子序数	元素符号	元素丰度	原子序数	元素符号	元素丰度
53	I	0.12	73	Ta	3.5
54	Xe	—	74	W	2.4
55	Cs	—	75	Re	—
56	Ba	6.1×10^2	76	Os	—
57	La	42	77	Ir	—
58	Ce	79	78	Pt	—
59	Pr	9.5	79	Au	4.1×10^{-3}
60	Nd	46	80	Hg	0.08
61	Pm	—	81	Tl	0.61
62	Sm	7.3	82	Pb	15
63	Eu	1.6	83	Bi	—
64	Gd	7.4	84	Po	—
65	Tb	1	85	At	—
66	Dy	6.2	86	Rn	—
67	Ho	0.96	87	Fr	—
68	Er	2.6	88	Ra	—
69	Tm	0.43	89	Ac	—
70	Yb	3.2	90	Th	17
71	Lu	0.41	91	Pa	—
72	Hf	5.1	92	U	5.6

表1.13 大洋壳和大陆壳的元素丰度（10^{-6}）

（据黎彤，1984）

原子序数	元素符号	大洋壳	大陆壳	原子序数	元素符号	大洋壳	大陆壳
1	H	—		13	Al	8.5×10^4	8.3×10^4
2	He	--	---	14	Si	2.26×10^5	2.79×10^5
3	Li	15	23	15	P	1.4×10^3	1.2×10^3
4	Be	0.4	1.5	16	S	3.4×10^2	4.2×10^2
5	B	10	14	17	Cl	9.9×10^2	1×10^2
6	C	2.9×10^3	2.7×10^3	18	Ar	—	—
7	N	18	18	19	K	8.3×10^3	1.9×10^4
8	O	4.4×10^5	4.6×10^5	20	Ca	7.5×10^4	4.6×10^4
9	F	3.9×10^2	4.7×10^2	21	Sc	23	17
10	Ne	—	—	22	Ti	8.7×10^3	5.3×10^3
11	Na	2×10^4	2.4×10^4	23	V	1.9×10^2	1.2×10^2
12	Mg	4.3×10^4	2.4×10^4	24	Cr	1.9×10^2	90

续表1.13

原子序数	元素符号	大洋壳	大陆壳	原子序数	元素符号	大洋壳	大陆壳
25	Mn	2×10^3	1.1×10^3	59	Pr	4.3	6.3
26	Fe	8.3×10^4	5.1×10^4	60	Nd	21	28
27	Co	44	20	61	Pm	—	—
28	Ni	1.6×10^2	71	62	Sm	5.4	7.4
29	Cu	1×10^2	54	63	Eu	1.0	1.2
30	Zn	1.3×10^2	85	64	Gd	5.4	7.4
31	Ga	18	18	65	Tb	0.8	1.2
32	Ge	1.4	1.4	66	Dy	2.3	4.6
33	As	2.1	2.2	67	Ho	1.1	1.4
34	Se	5.6×10^{-2}	0.08	68	Er	2.1	3.0
35	Br	6.0	4.0	69	Tm	0.2	0.3
36	Kr	—	—	70	Yb	2.1	3.0
37	Rb	44	87	71	Lu	0.6	0.9
38	Sr	4.9×10^2	4.8×10^2	72	Hf	1.0	1.7
39	Y	22	25	73	Ta	0.5	1.9
40	Zr	1×10^3	1.4×10^3	74	W	1.0	1.1
41	Nb	19	19	75	Re	6.8×10^{-4}	3.8×10^{-4}
42	Mo	1.7	1.2	76	Os	—	—
43	Tc	—	—	77	Ir	—	—
44	Ru	—	—	78	Pt	0.1	0.03
45	Rh	—	—	79	Au	4×10^{-3}	3.4×10^{-3}
46	Pd	0.02	0.01	80	Hg	0.09	0.09
47	Ag	0.1	0.07	81	Tl	0.2	0.6
48	Cd	0.19	0.14	82	Pb	8.9	13
49	In	0.21	0.12	83	Bi	6.7×10^{-3}	3.6×10^{-3}
50	Sn	1.5	1.7	84	Po	—	—
51	Sb	1.0	0.5	85	At	—	—
52	Te	9.5×10^{-4}	4.5×10^{-4}	86	Rn	—	—
53	I	0.5	0.6	87	Fr	—	—
54	Xe	—	—	88	Ra	—	—
55	Cs	1.0	1.5	89	Ac	—	—
56	Ba	3.2×10^2	4×10^2	90	Th	3.1	6.5
57	La	28	39	91	Pa	—	—
58	Ce	10	51	92	U	5.1	2

表1.14 台盾区地壳和褶皱区地壳的元素丰度（10^{-6}）

（据黎彤，1965）

原子序数	元素符号	台盾区地壳	褶皱区地壳	陆地地壳	原子序数	元素符号	台盾区地壳	褶皱区地壳	陆地地壳
3	Li	21	23	22	42	Mo	1.1	1.1	1.1
4	Be	1.5	1.6	1.5	46	Pd	9×10^{-3}	7.3×10^{-3}	8.4×10^{-3}
5	B	8.9	13	10	47	Ag	6.7×10^{-2}	6.2×10^{-2}	6.5×10^{-2}
6	C	6×10^{2}	2.5×10^{3}	1.2×10^{3}	48	Cd	0.15	0.14	0.15
7	N	19	18	19	49	In	0.11	9.7×10^{-2}	0.11
8	O	4.6×10^{5}	4.7×10^{5}	4.6×10^{5}	50	Sn	1.5	1.7	1.6
9	F	4.7×10^{2}	4.8×10^{2}	4.7×10^{2}	51	Sb	0.46	0.43	0.45
11	Na	2.5×10^{4}	2.5×10^{2}	2.5×10^{4}	52	Te	3.8×10^{-4}	3.1×10^{-4}	3.6×10^{-4}
12	Mg	2.2×10^{4}	1.9×10^{4}	2.1×10^{4}	53	I	0.48	0.58	0.51
13	Al	8.4×10^{4}	8.2×10^{4}	8.3×10^{4}	55	Cs	1.5	1.7	1.6
14	Si	2.9×10^{5}	2.9×10^{5}	2.9×10^{5}	56	Ba	4×10^{2}	3.9×10^{2}	4×10^{2}
15	P	1.2×10^{3}	1.1×10^{3}	1.2×10^{3}	57	La	38	40	39
16	S	3.1×10^{2}	3.8×10^{2}	3.3×10^{2}	58	Ce	55	61	57
17	Cl	1×10^{2}	1.1×10^{2}	1×10^{2}	59	Pr	6.4	6.6	6.5
19	K	2×10^{4}	2.1×10^{4}	2×10^{4}	60	Nd	28	29	28
20	Ca	4.1×10^{4}	4.1×10^{4}	4.1×10^{4}	62	Sm	7.5	7.7	7.6
21	Sc	18	15	17	63	Eu	1.2	1.3	1.2
22	Ti	5.5×10^{3}	5×10^{3}	5.3×10^{3}	64	Gd	7.5	7.7	7.6
23	V	1.2×10^{2}	1.1×10^{2}	1.2×10^{2}	65	Tb	1.2	1.2	1.2
24	Cr	81	68	77	66	Dy	4.9	5.1	5
25	Mn	1.1×10^{3}	9.3×10^{2}	1×10^{3}	67	Ho	1.5	1.6	1.5
26	Fe	4.9×10^{4}	4.4×10^{4}	4.8×10^{4}	68	Er	3	3	3
27	Co	19	16	18	69	Tm	0.29	0.27	0.28
28	Ni	64	53	61	70	Yb	3	3	3
29	Cu	52	46	50	71	Lu	0.92	0.94	0.93
30	Zn	83	77	81	72	Hf	1.8	1.9	1.8
31	Ga	18	17	18	73	Ta	2.3	2.4	2.3
32	Ge	1.4	1.3	1.4	74	W	1.2	1.2	1.2
33	As	1.4	2.3	1.7	75	Re	2.2×10^{-4}	9×10^{-4}	4.2×10^{-4}
34	Se	5.4×10^{-2}	7.1×10^{-2}	5.9×10^{-2}	78	Pt	3.1×10^{-2}	2.2×10^{-2}	2.8×10^{-2}
35	Br	4	4.1	4.0	79	Au	3.4×10^{-3}	3.8×10^{-3}	3.5×10^{-3}
37	Rb	89	93	90	80	Hg	7.8×10^{-2}	8.6×10^{-2}	0.08
38	Sr	4.7×10^{2}	4.6×10^{2}	4.7×10^{2}	81	Tl	0.54	0.6	0.56
39	Y	27	28	27	82	Pb	13	13	13
40	Zr	1.4×10^{2}	1.4×10^{2}	1.4×10^{2}	83	Bi	3×10^{-3}	2.5×10^{-3}	2.9×10^{-3}
41	Nb	20	19	20	90	Th	6.6	7.1	6.8
					92	U	2.1	2.3	2.2

二、地球的元素丰度

对于整个地球的元素丰度，不同学者的计算方法各异，这些方法概括如下：

1. 陨石类比法：包括综合陨石类比法和单一陨石类比法，前者是在地球化学发展初期（本世纪20年代）采用的方法，以各种陨石类型的平均化学成分作为地球的类似成分；后者则产生于60年代（T. Ahrens，1965），采用球粒陨石的元素平均含量代表地球的元素丰度。

2. 地球模型-陨石相类比法：这种方法最早产生于1925年，华盛顿将地球结构划分为6个圈层，按质量加权平均法求出整个地球的元素丰度。这种方法奠定了地球模型-陨石相类比法（SMT）的基础。这种方法在50年代应用较广，该法将陨石的物相分为3种：硅酸盐相（Silicate）、金属相（Metal）和陨硫铁相（Torilite）。Mason（1982）以SMT法计算了整个地球的主要元素平均成分（表1.15），计算方法为：地核质量占32.4%；地幔和地壳质量占67.6%；地核成分为球粒陨石的镍铁金属相成分加上5.3%陨硫铁；地幔和地壳具有球粒陨石的平均硅酸盐相成分。

表1.15 SMT法计算的地球主要元素成分(%) [7]

元素	金属相（M）	硫化物相（T）	硅酸盐相（S）	合计
Fe	24.58	3.37	6.68	34.63
Ni	2.39			2.39
Co	0.13			0.13
S		1.93		1.93
O			29.53	29.53
Si			15.2	15.2
Mg			12.7	12.7
Ca			1.13	1.13
Al			1.09	1.09
Na			0.57	0.57
Cr			0.26	0.26
Mn			0.22	0.22
P			0.10	0.10
K			0.07	0.07
Ti			0.05	0.05
合计	27.10	5.30	67.60	100.00

3. 地球物理类比法：黎彤（1976）采用布伦的固体地球模型，将地球划分为地壳、上地幔、下地幔和地核等层壳。先求出各层壳质量及比值，其次按一定物质代表成分，分别求出各个层壳的元素丰度。例如上地幔采用三份阿尔卑斯橄榄岩加一份夏威夷玄武岩；下地幔成分采用纯橄榄岩，底部可能含有20%铁橄榄石；地核则采用Fe-Ni和Fe-S混合模型。最后，用层壳质量加权平均计算整个地球的元素丰度（表1.16）。

表1.16 地球的元素丰度（10^{-6}）

（据黎彤，1976）

原子序数	元素符号	元素丰度	原子序数	元素符号	元素丰度
1	H	3.7×10^{2}	47	Ag	3.2
2	He	6.3×10^{-7}	48	Cd	5.4
3	Li	1.4	49	In	0.2
4	Be	0.2	50	Sn	22
5	B	1	51	Sb	1.4
6	C	3×10^{2}	52	Te	0.16
7	N	7	53	I	0.16
8	O	2.9×10^{5}	54	Xe	3.5×10^{-7}
9	F	90	55	Cs	0.09
10	Ne	1.1×10^{5}	56	Ba	23
11	Na	4.9×10^{3}	57	La	0.5
12	Mg	1.6×10^{5}	58	Ce	0.8
13	Al	9.1×10^{3}	59	Pr	0.3
14	Si	1.3×10^{5}	60	Nd	1.7
15	P	1×10^{3}	61	Pm	—
16	S	3.8×10^{4}	62	Sm	0.5
17	Cl	35	63	Eu	0.09
18	Ar	0.01	64	Gd	0.6
19	K	8.3×10^{2}	65	Tb	0.09
20	Ca	9.2×10^{3}	66	Dy	0.2
21	Sc	4.8	67	Ho	0.1
22	Ti	8.4×10^{2}	68	Er	0.3
23	V	40	69	Tm	0.02
24	Cr	1.5×10^{4}	70	Yb	0.3
25	Mn	1.2×10^{4}	71	Lu	0.07
26	Fe	3.2×10^{5}	72	Hf	0.1
27	Co	2.6×10^{2}	73	Ta	0.06
28	Ni	1.6×10^{4}	74	W	1.7
29	Cu	1.4×10^{2}	75	Re	2.1×10^{-3}
30	Zn	1.8×10^{2}	76	Os	2.6
31	Ga	10	77	Ir	0.8
32	Ge	1×10^{2}	78	Pt	4.2
33	As	2×10^{2}	79	Au	0.8
34	Se	13	80	Hg	9×10^{-3}
35	Br	0.7	81	Tl	0.06
36	Kr	2.3×10^{-6}	82	Pb	13
37	Rb	1.8	83	Bi	0.35
38	Sr	40	84	Po	·
39	Y	1.7	85	At	—
40	Zr	28	86	Rn	—
41	Nb	2.1	87	Fr	—
42	Mo	4.4	88	Ra	—
43	Tc	—	89	Ac	—
44	Ru	5	90	Th	0.24
45	Rh	1	91	Pa	—
46	Pd	1.8	92	U	4.5×10^{-2}

三、地壳元素丰度规律

地壳元素丰度的某些规律与元素的宇宙丰度相比，是很相似的，但也有明显差异。地壳中元素丰度规律可概括如下：

1. 地壳内各种元素的丰度，彼此间有很大的差异，元素的分布具有明显的不均一性，例如氧的重量克拉克值为47.0，而氡为6×10^{-16}，相差达10^{17}倍。这与宇宙元素丰度相似。元素丰度的差异同元素的化学性质没有规则的关系，化学性质相近的元素，其丰度差别很大，相反，化学性质不同的元素，他们的丰度却几乎相同，前者如K、Na和Rb、Cs、Li；Fe和Co、Ni。后者如P和Mn、Cd和I。这就是说，元素丰度与决定其化学性质的原子电子层构造没有规则关系。研究表明，元素丰度的差异基本上决定于原子核的相对稳定性。

2. 地壳的元素丰度随原子序数增大而降低，随原子核构造复杂程度加大而减少。但这仅是一般趋势。原子序数大于45的元素，丰度实际上变化不大。而原子序数小的元素，如Li、Be、B三个元素具有与它们的原子序数不成比例的低的丰度。元素起源理论中的X过程对此作了解释。铁的丰度按其原子序数是相对过剩的。重元素在丰度对数曲线上的“亏损”是放射性蜕变的结果。

3. 在绝大多数情况下，原子序数为偶数的元素丰度高于相邻的原子序数为奇数的元素丰度，这是偶数规则，以稀土元素最为典型。但有不符合偶数规则的例外情况，例如：$^{3}Li>^{4}Be<^{5}B$；$^{12}Mg<^{13}Al$；$^{15}P>^{16}Si$；$^{23}V>^{24}Cr<^{25}Mn$；$^{31}Ga>^{32}Ge<^{33}As>^{34}Se<^{35}Br$；$^{41}Nb>^{42}Mo$；$^{51}Sb>^{52}Te<^{53}I$；$^{73}Ta>^{74}W$

偶数规则的破坏反映了地壳元素丰度与元素化学性质的关系，是地球的化学演化的结果。

4. 四倍规则：原子量或质量数是4的整数倍的元素丰度高，约占地壳总重的87%，如C、O、Mg、Si、S、Ca、Ti、Cr、Fe、Ce、Pb、Th等。

5. 差六规则：是Oddo-Harkins规则的特殊表现形式。在偶数元素或奇数元素丰度对数曲线上出现的高峰，其原子序数之差为6或6的倍数，如偶数元素的高峰为^{8}O、^{14}Si、^{20}Ca、^{26}Fe、^{38}Sr、^{50}Sn、^{56}Ba、^{74}W、^{82}Pb、^{90}Th。

6. 原子核的质子和中子数组合控制了元素的丰度，偶-偶型的元素丰度最高，奇-偶型次之。

7. 核壳层规则：质子数为2、8、14、20、28、50、82和中子数为2、8、14、20、28、50、82、126的核稳定性高，分布量大。

四、元素在地壳各类岩石中的分布

地壳中元素分布的不均匀性，明显地反映在岩石中。任何一种岩石都含有全部自然界存在的元素，不同岩石中元素分布的差异，只是在含量上的差异，特别是微量元素差异特别大，不同类型岩石间，差别可达几个甚至几十、几百个数量级，而常量元素差异不大。

由于我们工作中常常是对某一具体的岩类进行研究，因此，元素在不同类型岩石中的分布是很重要的，而且，各类岩石的元素丰度也是地壳和地球元素丰度计算的最基本资料。A. Л. Виноградов (1962)，K. K. Turekian 和 K. H. Wedepohl (1961) 分别给出了地壳中各种类型岩石的元素丰度，黎彤等 (1963，1981) 给出了中国岩浆岩类和地壳各种岩类的平均化学成分。

对各种类型岩石的元素丰度研究表明，同一类岩石，分布地区不同、成因不同或形成时代不同，其元素丰度也有明显差异。以我国华南花岗岩类为例，与世界酸性岩比较明显富 Si、K，贫 Ti、Al、Fe^{3+}、Mg、Ca、Na，P，Fe^{2+}和 Mn 相近。在微量元素含量方面，华南花岗岩类明显富 Nb、Ta、Li、Rb、Cs、Be、Cu、Pb、Sn、Cr、W、F 等，贫 Sr、Ba、Ga、Be、REE、Zr、V、Co 等。

元素丰度随时代的变化而变化也是很明显的。和生物类似，地球的各个部分是在不断演化的。以华南花岗岩类为例，从四堡期→加里东期→海西期→印支期→燕山期，常量元素 Si、K 逐渐增加，Ti、Al、Fe^{2+}、Mg、P 逐渐减少，除海西期外，Na 也呈逐渐增加趋势。微量元素也有明显演化趋势，Nb、Ta、REE、Be、Li、Rb、Cs、W、Sn、Cu、Pb、F 均呈明显增加趋势，Sr、Ba、V、Cr 等则明显降低。我国东部碳酸盐岩中 Ca、Mg 含量变化也呈现与时代的密切关系，从老到新，Ca 含量逐渐增加，Mg 含量逐渐降低。

因此，研究不同构造区、不同地质时代和不同岩石类型中元素的分布规律，是区域地球化学的重要任务。

第三节　元素丰度的应用

元素丰度不仅是地球化学的基础研究，而且也广泛在矿产资源研究中得到应用。1960年，McKelvey 建立了美国矿产储量 R 与地壳元素丰度 A 的关系：$R=A\ (\%)\ \times 10^{9\sim10}$，式中 R 为短吨，后修改为一般公式：

$$R\ (\text{吨})\ =A\ (10^{-6})\ \times 10^{6}$$

1973年 Erickson[5]在上述基础上研究地壳元素丰度-矿产储量和资源关系，他利用黎彤发表的地壳质量和丰度值，计算了世界和美国31种元素的资源潜力（表1.17）。所谓资源（resources）和储量（reserves）是两个不同的概念，储量是指在已确定的矿床中经济上可以回收的物质的量，而资源不仅包括已发现的矿床，而且也包括目前还未能发现

表1.17　美国和世界元素丰度与资源及储量关系

（摘自 R. L Erickson，1973）

元素	美国地壳		美国1km深地壳质量 ($\times10^9$t)	美国储量 ($\times10^6$t)	美国可回收的潜在资源 ($\times10^6$t)	潜在资源与储量比	世界		
	丰度 (10^{-6})	质量 ($\times10^{12}$t)					储量 ($\times10^6$t)	可回收的潜在资源($\times10^6$t)	潜在资源与储量比
Sb	0.45	0.41	11.2	0.1	1.1	11	3.6	19	5
Be	1.5	1.4	38	0.073	3.7	50	0.016	64	4000
Bi	0.0029	0.0025	0.07	0.013	0.007	0.5	0.081	0.12	1.5
Co	18	16	440	0.025	44	1760	2.14	763	360

续表1.17

元素	美国地壳		美国1km深地壳质量	美国储量	美国可回收的潜在资源	潜在资源与储量比	世界		
	丰度 (10^{-6})	质量 ($\times10^{12}$t)	($\times10^{9}$t)	($\times10^{6}$t)	($\times10^{6}$t)		储量 ($\times10^{6}$t)	可回收的潜在资源($\times10^{6}$t)	潜在资源与储量比
Cu	50	45	1230	77.8	122	1.6	200	2120	10
Au	0.0035	0.003	0.085	0.002	0.0086	4.1	0.011	0.15	14
Pb	13	12	330	31.8	31.8	1	0.54	550	1000
Li	22	20	550	4.7	54	12	0.78	933	1200
Hg	0.08	0.072	2	0.013~0.028	0.20	15~6.8	0.11	3.4	30
Mo	1.1	1	27	2.83	2.7	1	2	46.6	23
Ni	61	55	1500	0.18	149	830	68	2590	38
Nb	20	20	550	未知	49	未知	未知	848	未知
Pt	0.028	0.026	0.71	0.00012	0.07	560	0.009	1.2	133
Se	0.059	0.055	1.5	0.025	0.14	6	0.695	2.5	36
Ag	0.065	0.059	1.6	0.05	0.16	3.2	0.16	2.75	18
Ta	2.3	2.1	57.5	0.0015	5.6	4000	0.274	97	354
Te	0.00036	0.00031	0.0085	0.0077	0.0009	0.11	0.054	0.015	0.3
Th	6.8	6	0.160	0.54	16.7	31	1	288	228
Sn	1.6	1.4	38	—	3.9	?	5.8	68	12
W	1.2	1.1	30	0.079	2.9	37	1.2	51	42
U	2.2	2	55	0.27	5.4	20	0.83	93	112
Zn	81	73	2000	31.6	198	6.3	81	3400	42
Al	83000	74.5	2000	8.1	203000	24000	1160	3519	3000
Ba	400	0.37	10	30.6	980	32	76.4	17	223
Cr	77	0.070	1.92	1.8	189	387	696	3.26	47
F	470	4.30	11.8	4.9	1151	235	35	20	600
Fe	48000	43.5	1200	1800	118000	65	87000	2035	23
Mn	1000	0.9	24.9	1	2450	2450	630	420	67
P	1200	0.98	26.8	931	2940	3	15000	51	34
Ti	5300	4.9	1.30	25	13000	516	117	225	2000
V	120	0.11	3	0.115	294	2560	10	5.1	500

的矿床中可回收的物质的理论，Erickson 给出的世界资源潜力公式为：

$$R=2.45A\ (10^{-6})\ \times10^{6}\times17.3$$

式中17.3是世界陆地面积为美国陆地面积的倍数。该式是基于微量元素在地壳中呈对数正态分布；以 Pb 为基础，其可采矿石储量大于 McKelvey 公式计算值的2.45倍；在计算资源量时取陆壳深度为1km。用上述公式计算的美国金矿储量为2098 t，可回收资源潜力为8.6×10^{4} t。

黎彤[1]根据元素丰度资料提出的资源预测公式比 Erickson 公式更为合理，其公式为：

$$R_3=MAF/h-(R_1+R_2)$$

式中 M 为地壳质量，A 为元素丰度，h 为计算所取的陆壳深度，F 为元素成矿率，R_1为历史上已开采的储量，R_2为现有储量。对于我国金矿来说 $F=(2+0.15)\times10^{-4}$，如取 $h=1\text{km}$，中国地壳质量为1.24万地克（1地克$=10^{20}$g 或10^{14}t），则可得出 $R_3=3.25(R_1+R_2)$。

元素丰度还用于矿床规模的估计，如超大型矿床，加拿大拉兹尼卡提出用元素丰度的$10^{11\sim12}$作为划分标准[6]。

元素丰度还用于作为形成矿物的元素供给量的一般量度，以每种元素形成的矿物种数作成直方图，矿物种数近似呈对数正态分布，以元素地壳丰度（10^{-9}为单位）和矿物种数分别为直角坐标作图（图1.5）可获得回归方程式：

$$\lg y=0.214\lg x+0.941$$

$$\text{或 } y=10^{0.941}\times x^{0.214}$$

式中 y 为每种元素的矿物种数，x 为元素的地壳丰度（10^{-9}）。

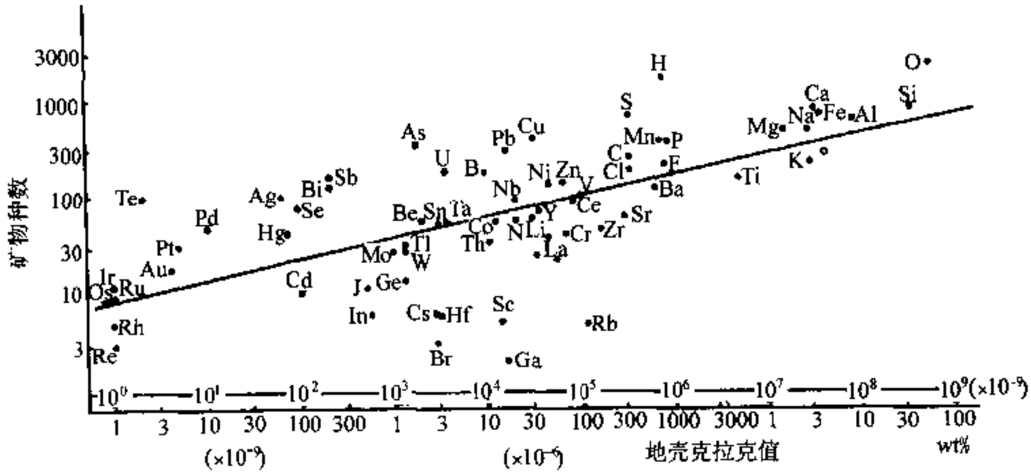


图1.5 每种元素形成的矿物种数与元素地壳丰度的关系

（据 Tischendorf，1985）

Os、Ir 和 Rh 的值是文献中给出的老克拉克值（$\times10^{-9}$），而不是新值（0.5×10^{-9}）

参 考 文 献

[1] 黎彤、倪守斌，1990，地球和地壳的化学元素丰度，15～17，68～71，74～76，110，地质出版社。

[2] 欧阳自远，1988，天体化学，5～20，科学出版社。

[3] 涂光炽等，1984，地球化学，17～72，上海：上海科学技术出版社。

[4] Anders, E. and Grevesse, N., 1989, Abundances of the elements: Meteoritic and solar, Geochim. Cosmochim. Acta, **53** (1), 198～200.

[5] Erickson, R. L., 1973, Crustal abundance of elements and mineral reserves and resources, U. S. Geol. Surv. Profess paper, **820**, 21～25.

[1] 黎彤，1992，关于 Au 的丰度（在辽宁朝阳做的学术报告）。

[6] Laznicka, P. , 1983, Giant ore depposits, a quantitative approach, Global Tect. Metall, **2**, 41—63.

[7] Mason, B. and Moore, C. B. , 1982, Principles of geochemistry, John Wiley and Sons Inc, USA, Canada.

[8] Taylor, S. R. , 1964, Ahundance of chemical elements in the continental crust: a new table, Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 1273～1285.

[9] Taylor, S. R. and McLeannan, S. , 1985, The continental crust: composition and evolution, Blackwell Scientific Publications, 54, 209～230, 372.

[10] Ронов А. Б. Ярошевский А. А. , 1967, Химическое строение земной коры, Геохимия. **11**, 1285～1309.

第二章　天体化学

第一节　概述

天体化学（Cosmochemistry）又称空间化学（Space Chemistry），研究宇宙空间化学元素及其同位素的起源与分布，各类天体的物质组成和化学演化，是空间科学，地球科学和天文学相互杂交渗透而产生的一门新兴学科[1]。

19世纪初对太阳光谱的拍摄和少量陨石的研究，开拓了对恒星和其他天体化学成分的研究，从而诞生了天体化学。20世纪50年代以来，相继发射了人造地球卫星和各种行星际空间探测器，对太阳系空间及各天体的磁场、大气层、表面物质特征、地质构造和内部结构进行了探测，太阳系空间和行星探测的丰硕成果，使天体化学产生了许多新的分支学科；自1969年 Apollo 登月计划实施以来，6次 Apollo 和3次 Luna 登月探测与取样，月球的综合研究使人类从整体上对月表、月壤、月岩；岩浆与火山活动、内部结构和演化历史以及地月系起源增添了许多新认识；对全世界已收集的2 000多次降落的陨石和南极洲发现的16 000多块陨石进行的多学科综合研究，对元素起源，太阳系物质来源，元素宇宙丰度，太阳星云凝聚过程，太阳系演化时间序列，宇宙线时空变化和生命前期有机质的化学演化都取得了许多新的实验证据与理论依据；地球科学中的地球化学，地球物理和比较行星地质学等学科的发展；推动了天体化学与地球科学的结合。总之，天体化学的研究领域在不断扩展，研究内容逐渐深化，研究手段日益更新、研究成果大量涌现，分支学科相继创立，已成为一门新兴的，综合性的基础科学。

第二节　元素的丰度和元素的起源

一、元素丰度

元素丰度是指化学元素及其同位素（核素）在宇宙各类物体中的相对含量。空间化学测量探讨元素及其同位素在地球、月球、太阳系其他天体、太阳、恒星和宇宙线中的分布量，研究元素在各类天体中的丰度与分布规律是研究元素起源理论的依据，是解释各类天体演化过程的基础。

近十多年来，随着空间技术和实验室分析技术的迅速发展，对天体的观测已从地面发展延伸到空间探测，从可见光谱分析扩展到红外、紫外、射电、X 射线与 γ 射线波段和核素粒子的直接探测，对地外物质的元素和同位素丰度进行高精度测定，得到了更准确的元素与核素丰度。

1. 太阳系丰度和宇宙丰度

元素的太阳系丰度也称为宇宙丰度，系指整个太阳系的元素与同位素的原始丰度。这一丰度值是根据太阳光球的光谱测定和CⅠ型碳质球粒陨石的分析得出的。因为CⅠ型碳质球粒陨石最接近原始太阳星云的化学组成，它经历的化学分异过程最少，其挥发性元素丰度比各类陨石均高，与太阳的Na/Ca，S/Ca，Si/Ca丰度比值相等，其非挥发性元素的丰度可代表太阳系的元素丰度，且能给出光滑的核素丰度曲线。目前最新的太阳系元素及其同位素（核素）的丰度值是E. Anders和N. Grevesse 1989年发表的，其太阳系元素丰度值见表1.8。

2. 核素的宇宙丰度特征

核素的宇宙丰度按其质量的分布作图，其质量分布曲线如图1.2。它具有如下特征：(1) 氢和氦是丰度最高的两个元素，约占总原子数目的99%或总质量的97%；(2) 随着原子质量数A的增大，元素的丰度逐渐减小，$A>100$时丰度曲线的斜率显著减缓而Li、Be、B与相邻元素相比较丰度特别低；(3) A为偶数的元素较相邻的A为奇数的元素丰度大，A具有4的倍数的核素（如^{12}C、^{16}O、^{20}Ne、^{40}Ca等）较邻近元素的丰度大；(4) 在所有元素中铁的结合能最大，因此A从50至70出现以^{56}Fe最大的丰度峰，在A为80与90，130与138，196与208处丰度曲线出现双峰。

二、元素的起源

元素的起源是研究各种元素的形成过程、条件和合成的场所，及其在宇宙中的丰度分布量与规律。合理地解释核素丰度的特征是元素起源的理论的基础。早期提出的假说有：平衡过程假说，中子捕获假说，中子裂变假说等。1957年E. M. Burbidge等提出了元素在恒星中合成的假说(即B_2FH理论)，将元素起源与恒星演化紧密结合。现代元素起源理论综合了大爆炸宇宙学理论和恒星演化中通过各种核聚变、核反应逐步合成的。宇宙大爆炸产生了两个丰度最大的核素^1H和^4He，以及少量的^2H、^3He和^7Li，而大多数核素是在恒星内部的核过程中产生的，核合成类型与恒星演化过程密切相关。

1. 大爆炸宇宙的核合成过程

标准大爆炸宇宙学模型表明，宇宙刚诞生时密度近乎无穷大，温度$>10^{32}K$，宇宙中没有原子核，只存在基本粒子和反粒子，同时发生粒子物理反应。随着宇宙的不断膨胀，物质密度减小，温度下降，当温度大约降到$10^{12}K$时（约在大爆炸后3分钟），有可能发生质子（P）与中子（α）的反应，生成氘（D），核同时放出光子（γ），$P+\alpha \rightarrow D+\gamma$，其后的反应序列为：

$$D+P \rightarrow {}^3He+\gamma$$

$${}^3He+{}^3He \rightarrow {}^4He+2P+2\gamma$$

$${}^3He+{}^4He \rightarrow {}^7Be+\gamma$$

$${}^7Be+e^- \rightarrow {}^7Li+\mu$$

e^-为电子，μ为中微子，标准大爆炸核合成模型很好的解释了原始的宇宙丰度特征。

2. 恒星内部的核合成

大爆炸发生后，随着宇宙的继续膨胀，宇宙中的物质密度大于其辐射密度，此时，辐射压力相对变低，允许在膨胀着的气体中形成永久性的大规模不均匀性，随后通过局部的引力收缩形成了星系和星系内的天体，经典型恒星内部的核合成理论是1957年由E. M. Burbidge等人提出的，它是现代元素起源理论的基础。70年代以后随着核结构和天体演化理论的发展，恒星内部核合成理论得以逐步完善与健全。

恒星内部有以下一些主要核合成过程：

（1）氢燃烧

恒星内，当温度为$10^6\sim10^7$K，物质密度为10^2g/cm^{3}时产生由4个氢核聚变为一个氦核的过程，氢燃烧有两个反应链：质子-质子循环和碳氢氧循环，该反应持续时间约$10^6\sim10^9$年。

质子-质子循环发生在质量较小的主序星（如太阳）内部，它由下列3个分支反应过程完成。

PP Ⅰ

$$^1H+{}^1H\rightarrow{}^2D+e^++\nu$$
$$^2D+{}^1H\rightarrow{}^3He+\gamma$$
$$^3He+{}^3He\rightarrow{}^4He+2{}^1H+\gamma$$

或

PP Ⅱ

$$^3He+{}^4He\rightarrow{}^7Be+\gamma$$
$$^7Be+e^-\rightarrow{}^7Li+\nu$$
$$^7Li+{}^1H\rightarrow{}^8Be^*\,2{}^4He$$

或

PP Ⅲ

$$^7Be+{}^1H\rightarrow{}^8B+\gamma$$
$$^8B\rightarrow{}^8Be^*+e^++\nu$$
$$^8Be^*\rightarrow2{}^4He$$

恒星内部温度$>2\times10^7$K时，在质量较大的主序星内部，发生以C、N和O为催化剂的碳氮氧循环核过程，延续时间约10^8a。

$$^{12}C+H\rightarrow{}^{13}C+\gamma \qquad {}^{13}N\rightarrow{}^{13}C+e^++\mu$$
$$^{13}C+H\rightarrow{}^{14}N+\gamma$$
$$^{14}N+H\rightarrow{}^{15}O+\gamma \qquad {}^{15}O\rightarrow{}^{14}N+e^-+\mu$$
$$^{15}N+H\rightarrow{}^{12}C+{}^4He+\gamma$$
$$^{15}N+H\rightarrow{}^{16}O+\gamma$$
$$^{16}O+H\rightarrow{}^{17}F+\gamma \qquad {}^{17}F\rightarrow{}^{17}N+\mu$$
$$^{17}O+H\rightarrow{}^{14}N+{}^4He+\gamma$$

（2）氦燃烧

恒星内部物质密度$10^3\sim10^5$g/cm^3，温度为$1.2\times10^3\sim2\times10^3$K时，三个氦核（α粒子）聚变成碳核，故也称为3α反应：$3{}^4He\rightarrow{}^{12}C+\gamma$，$^{12}C$进一步与$^4He$反应生成$^{16}O$、$^{18}O$、$^{20}Ne$

等，该反应约持续10^6～10^7a。

(3) 稳态核燃烧

该反应发生在稳定的恒星内部，包括碳、氧、硅和氖燃烧。当恒星核心内氦耗尽时，进一步收缩，温度也随之升高。当恒星内部物质密度为10^5g/cm^3，温度为8.8×10^8K时发生碳燃烧；当密度为10^6g/cm^3，温度为2.1×10^9K时发生氧燃烧。

随着温度升高至3×10^9K时，^{28}Si和^{20}Ne发生光致分裂，导致核素之间重新组合，生成铁峰区结合能最大的核素。以上的稳态核反应合成$A=20$～40的核素，但在解释观测到的核素丰度时并不成功，表明还存在着其它核合成的贡献。

(4) 爆炸核燃烧

稳态核燃烧是爆炸燃烧的预过程，提供爆炸的条件。在超新星等爆发时，几秒钟内温度可达4×10^9～5×10^9K以上，发生爆炸式核合成并向外抛出生成核素。爆炸核燃烧合成的$A=20$～40的核素的量可根据具体情况（温度，密度，已有核素及核参数）进行推算，结果表明其丰度特征与观察到的太阳系丰度相符合。

(5) 核统计平衡（E）过程

当体系的温度和密度足够高时，无论是稳态，还是爆炸条件下，都会达到核统计平衡，生成平均结构能量最大的铁峰元素（钒、铬、锰、铁、钴、镍等）恒星中系列的元素核合成过程到此结束。

(6) S过程

即慢的俘获中子过程。S过程中子产生和俘获的时间尺度足够慢，约为10^4a，因此两次俘获之间有充裕的时间让生成核衰变，核合成反应通过稳定区区域内的核进行，见图2.1 S及γ过程中子俘获途径。S过程以铁峰元素为种子核，经逐级中子俘获，一直合成到质量数为209的许多核素。由于具有中子满壳层50、82、126的核特别稳定，因此在图2.1的丰度曲线上质量数90、138和208处于产生3个S过程丰度峰。S过程在$A=210$、211处由α衰变而截止。

自从1957年伯比奇（Burbidge）等人对S过程的最初研究以来，很长时间一直认为太阳系S过程核素是在红巨星内部产生的，随着近年来对S过程的深入研究，目前被广为接受的核合成场所是：对$90\leqslant A\leqslant200$的核素是在低质量的ACB（Asymptotio Ciant Branch）恒星中合成的；对$A\leqslant90$较轻的核素，是在氦燃烧的巨星（$M\geqslant10$Ma）中合成的。S过程核合成的中子源是^{12}C（P，γ），^{13}N（e^+，γ），^{12}C（α，n），^{16}O反应。影响S过程核素丰度的主要因素有脉冲平均中子剂量T_0中子密度N_n和温度T。

(7) γ过程

γ过程中子俘获时间尺度很短，通常为0.01～10s，以至可发生连续的中子俘获，且生成核可作连续β衰变，所以其合成路径将沿β稳定区富中子一侧的不稳定核进行（图2.1）。丰度曲线在$A=80$、130、194处形成丰度峰。γ过程以铁峰为种于核产生许多富中子

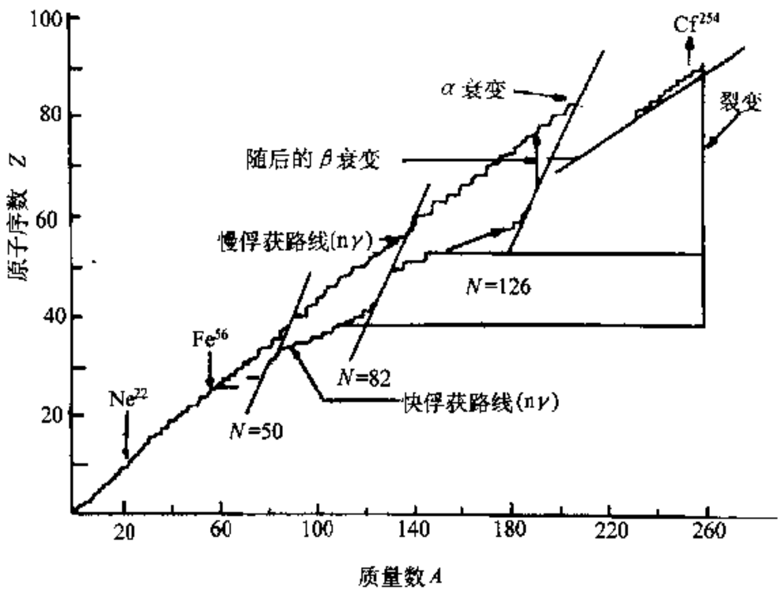


图2.1 S及γ过程中子俘获途径

的核素，质量数为209以后的核素全部由γ过程合成。中子俘获链可到Cf^{254}甚至形成更重的核素。

经典论认为：超新星的中央核可能为核合成适宜的天文物理场所，而目前较为流行的冲击引发爆炸理论认为：恒星的氦区受超新星冲击波的加热提供了一个产生γ过程核素的适宜场所。^{13}C (α, n)^{16}O 反应为γ过程的核反应提供中子源，而^{13}C可能产生在前超新星中，最有可能的场所为氦壳火焰区。影响γ过程重核产率的大小除与原始种核丰度密切相关外，另外两个重要因素就是超新星爆发时的温度与密度。

(8) P过程

最初P过程的含义仅指快速俘获质子的反应，目前则主要指光致电离 (γ, n)、(γ, p)、(γ, α) 反应。P过程合成质量数 $A \geqslant 74$富质子的核素，且核素大部分含具偶数的质子和中子数。P过程产生的核素与同一元素的其它同位素相比较要少得多，通常R和S过程产生的同位素是相邻P过程产生的同位素的100至1000倍。

目前P过程的核合成场所被认为是II型超新星中已燃尽了氢，氦甚至还有碳的区域，而不是II型超新星的富氢层，S和γ过程的种子核受温度高达$2.1\times10^9 \sim 3.2\times10^9$K的热光子作用，在约1s的时间内转变成与太阳系丰度相符的P过程核素。影响P过程核丰度的主要因素是S和γ过程种核的原始分布，以及超星爆发时的参数值（如温度，爆发时间尺度等）。

(9) X过程

即宇宙线粒子的散裂反应。宇宙线高能粒子 (P，α等) 轰击星际介质的核素（主要是C，N，O）生成较轻的^6Li、^8Be、^{10}B和^{11}B等核系，其核素丰度与太阳系丰度符合得很好。

第三节 太阳星云的化学演化

早一代恒星在其生命的后期将其新近合成和原有的核产物，抛回到星际空间，并入到星际气体和尘埃中，而新的恒星就是从这些气体和尘埃中产生的。由于太阳系的年龄远小于银河系的年龄，因此原始太阳星云必定已接受了太阳系形成前银河系中一代或多代恒星的核合成产物。

为恢复太阳星云的初始成分，探讨元素在星云盘中的空间分布规律，欧阳自远[8]曾对离太阳1～5AU范围内的行星及各类陨石的平均化学成分进行了综合比较，将元素的天体化学性划分为五组：亲石元素，亲铁元素，亲硫元素，亲气元素及太阳元素（图2.2）。

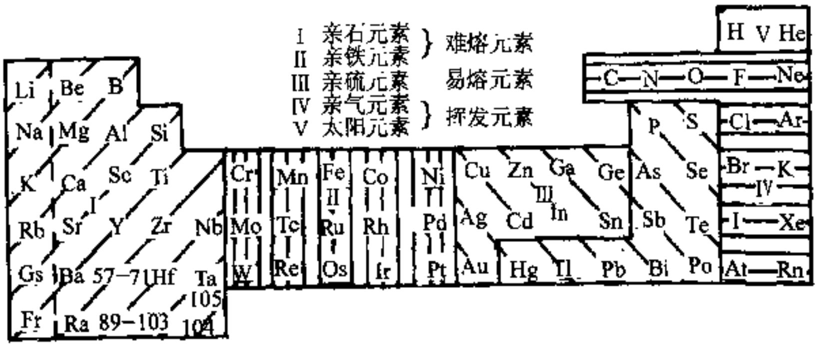


图2.2 元素的天体化学分组

由于各类元素在水星、金星、地球、月球、火星、木星以及在E、H、L、LL、C3、C2和C1等各类陨石中丰度的差异，和离太阳距离的不同，而呈现出各自的变化特征；由这些特征得以恢复太阳星云中元素的分布，难熔亲石元素的丰度(如Si,Mg、Zr、Hf、REE、Ca、Al、V、Ti、Nb、Ta、U、Th等）在地球、月球和普通球粒陨石形成区丰度略有增大；亲铁元素（如Fe、Co、Ni、Os、Ir、Ru、S、As、Se、Te、Cu、Pb、Zn、Ca、Ce、In、Tl、Bi等）的丰度则逐渐增大；C、N等元素丰度也随离太阳距离的增加而增大。各类天体中氧的丰度的变化，在1AU以内氧的丰度较低，<28%（重量百分数）；而在1～3AU范围内逐渐增大至45%；随后变化比较平稳，并呈现略有降低的趋势，星云盘中氧丰度的变化具有重大意义，使星云中各种元素的分馏，凝聚和所形成的矿物有较大差别，甚至导致行星内部的物质组成和结构上的差异。太阳星云是太阳系的母体，它经历了极其复杂的演化过程才形成了目前的太阳系。了解太阳系的物质来源，太阳星云凝聚模式，是探讨太阳系内太阳、行星、卫星、彗星和陨石等天体起源的基础。

一、太阳系的物质来源

天体力学从太阳系运动的共面性、同向性及提丢斯-波德定则等方面论证太阳与行星来源于同一星云。空间化学一方而根据地球、月球、各类陨石中稀土元素丰度模式对比，发现它们虽然在稀土元素含量上有较大差别，但稀土元素丰度模式近于一致，表明太阳星云分馏没有使稀土元素丰度模式变异，证明太阳系各成员来自同一团星云物质。另一方

面，太阳、地球、火星、月球及各类陨石中元素的同位素组成是一致的，虽然这些天体经历过不同的演化过程，都经历过统一的同位素均匀化过程，因而太阳系各成员是同源的。

自 R. N. Clayton 等人在C2和 C3型碳质球粒陨石的高温包体中发现氧同位素组成异常以来[18]。相继发现 Mg、Si、Ca、Sr、Ba、Nd、Sm 及稀有气体同位素组成的异常[18,19,20,25,30]，表明太阳星云凝聚时，可能有太阳系以外物质的加入，不仅造成了太阳星云中某些同位素的异常，也促进了太阳星云加速凝聚的过程。

二、太阳星云的凝聚模式

太阳星云由于自转加速，内部温度升高，中心形成原太阳，星云盘内的物质受到加热,使星云盘内的元素产生分馏。根据各类陨石和行星的化学成分,形成环境的研究认为,太阳星云盘内的各种元素，由于受到太阳光、热辐射和太阳风的驱动，因此使之沿径向呈现出丰度梯度和比值的规律变化，形成了物质在太阳系空间分布的不均匀性；由于太阳风的驱赶能力和物质的逃逸速度将随离太阳的距离的增加而减小，因而离太阳较近的部位，难熔元素较富集而挥发份较贫；在巨行星区则挥发组分富集而难熔元素匮乏；在外行星区不仅难熔元素贫乏，而且挥发性元素也大量丢失。星云盘内各种化学元素的分馏，导致了各行星的化学成分有明显的差异，也导致了各行星的大小、密度，甚至内部结构的不同。

随着星云盘温度的降低，各种化合物（矿物）逐渐形成并相互碰撞而增大，形成小星子。小星子的互相碰撞，甚至吸引而形成行星胎和太阳系各天体[1,15,17,27]。

太阳星云的凝聚过程，主要是根据太阳系各天体的密度、成分、结构和特征，从已有观测事实出发，结合星云的物理化学环境的分析来探讨太阳星云的演化过程。

现有的太阳星云凝聚模型，按照它们对太阳星云化学成分的假定而划分为：(1) 均一凝聚模型，即假定太阳星云化学成分是均一的，原始冷的星云由于受到加热而使物质气化、熔融，形成气体尘埃星云，再通过慢冷却或快冷却过程面使元素分馏和凝聚，因而又称为热凝聚模型；(2) 非均一凝聚模型，即假定太阳星云化学成分是非均一的，可能是冷的星云物质直接凝聚形成太阳系各天体，故称为冷凝聚模型[13]。

在太阳系形成前不久,可能有一颗超新星在原太阳星云附近爆炸。该超新星的外层物质被抛入到星际介质中，同时伴随着大量元素合成，而这些新合成的元素也以固体颗粒或气体的形式进入到星际介质中。正是这些气体和尘埃组成的冷星云,由该超新星或邻近的另一颗超新星爆炸引起坍缩形成了太阳系。

第四节　行星、卫星及彗星化学

太阳系内的九大行星包括水星、金星、地球、火星、木星、土星、天王星、海王星和冥王星。除水星和金星外其它行星均有卫星,地球和冥王星的卫星数目最少，只有一个卫星。土星的卫星最多有23个。这些行星及其卫星各处于不同的演化阶段，它们的表面特征、化学组成、起源、地质历史和大气层组成均有较大差异。

太阳系行星的主要参数列于表2.1中。根据这些参数与特征，太阳系的九大行星可划为内行星或类地行星（水星、金星、地球和火星），外行星（冥王星、木星、土星、天王星和海王星）。

表2.1　太阳系行星的主要参数[1]

特征	水星	金星	地球	火星	木星	土星	天王星	海王星	冥王星
卫星数目	0	0	1	2	13	10	5	2	1*
距太阳平均距离（AU）	0.309	0.723	1.00	1.52	5.20	9.53	19.2	30.0	39.5
10^6km	58.3	108.2	149.2	228	778	1426	2870	4496	5900
轨道偏心	0.206	0.068	0.0167	0.0933	0.0484	0.0556	0.0472	0.0086	0.249
恒星周期	88d	224.7d	365.3d	687d	11.86a	29.46a	84.02a	164.8a	248.4a
自转周期	58.5d	243d	23h	24h	9h	10h	10h	16h	6.4d
		逆行	56.07min	37.4min	55min	30min	50min 逆行		
倾角（°）	6.28	3.39	0	0.85	0.38	0.95	0.77	1.79	15.55
黄道与自转轴夹角（°）	7	177	23.45	25.0	3.01	26.7	98	22.8	>50*
平均速度（km/s）	48	35	29.8	24.1	13.1	9.65	6.85	5.47	4.84
平均直径（10^3km）	4.864	12.112	12.74	6.74	139.8	117	46.6	6	
半径(以地球半径为1即 $E=1$)	0.380	0.958	1.00	0.53	10.8	9.02	3.38	3.38	0.5
体积（$E=1$）	0.0549	0.879	1.00	0.149	1260	734	53.6	39.1	0.09
质量（$E=1$）	0.0536	0.816	1.00	0.108	318	95.2	214.6	17.2	0.11
密度（g/cm^3）	5.4	5.1	5.52	4.95	1.35	0.71	1.56	2.47	4.9

* 引自 Space Chemistry Table 8

一、起源及其化学组成

行星及卫星的起源实质就是太阳系的起源，主要涉及到行星及卫星的物质来源和形成方式等问题。行星及卫星的物质来源于太阳系的原始星云，通过拉普拉斯形式形成星云盘。大部分学说认为：行星的形成方式为星云盘物质凝聚，通过碰撞吸积凝聚成大小不等的星子，星子通过行星胎再聚集形成不同大小、密度与成分的行星。各行星系统的形成方式仍有很大分歧，即使人类最了解的地-月系的形成，也存在着“俘获说”、“分裂说”和“双星说”等学说[7]。但可以肯定绝大多数卫星与其母体行星的形成过程相关，因其母体行星的质量与太阳的距离等条件不同而异。

图2.3说明了根据平衡凝聚模型得出的太阳星云矿物的凝聚顺序，即不同的矿物可以在各种温度下同气体达到完全平衡，以固体颗粒的形式存在。该图还列出了类地行星、小行星和木卫的凝聚温度。虽然平衡凝聚模型的理论骨架还缺乏依据，但是它仍能比较满意地解释了类地行星、小行星、巨行星与外行星的化学与矿物成分、密度与凝聚温度。根据太阳星云不同温度下矿物的凝聚顺序，决定了太阳系内不同区域的化学成分（见表2.2），类地行星及其卫星亲气元素含量少，而类木行星及其卫星亲气和挥发元素较多。详细的有关水星、金星、地球和火星的化学成分的模式分析表明：随着与太阳距离的增加，

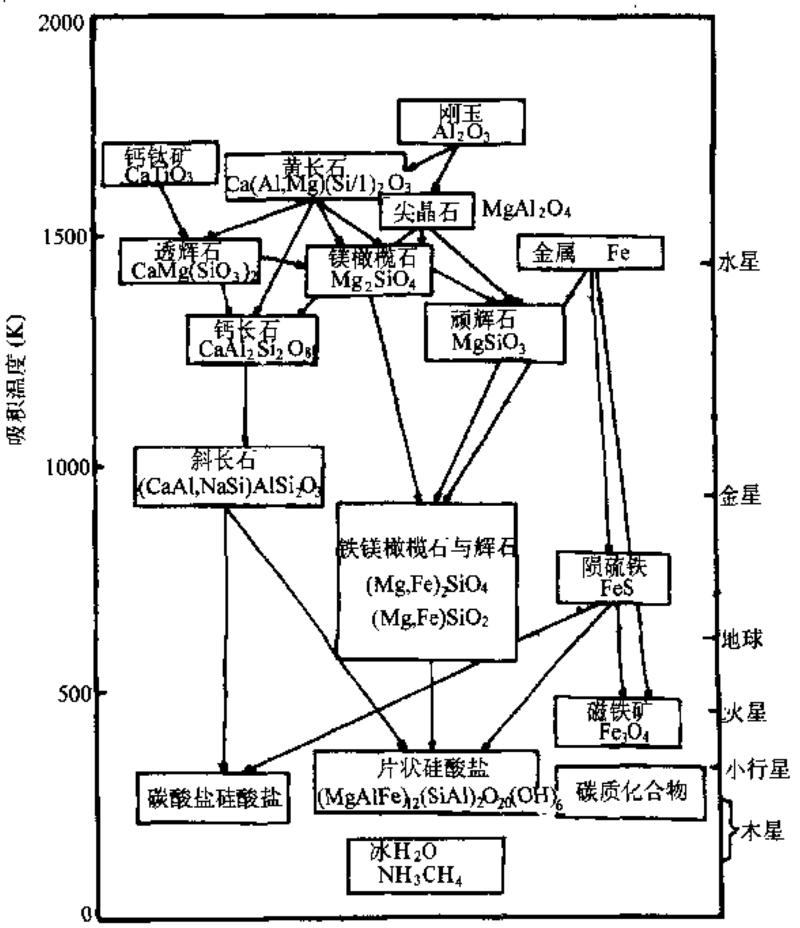


图2.3 太阳星云中矿物的凝聚顺序

Fe、Co、Ni、Cr 等组成行星核的元素逐渐减少；早期难熔元素（REE、Ti、W、Mo 等）和形成壳幔为主的元素（Si、Mg、Al、Ca 等）有增多的趋势；Fe 含量减少，呈现出 Fe→Fe^{2+}→Fe^{3+}的变化；亲铜和碱金属元素在1～1.5AU 范围内增多，随后丰度减小[28]。

表2.2 太阳系内不同区域的化学成分[1]

区域 \ 成分	土物质 Si、Fe、Mg 及其他氧化物	冰物质 N、C、O 及其氧化物	气物质 H、H_2、He、Ne 等
太阳	0.0025	0.015	1.0
类地行星区	～1	10^{-4}	10^{-7}～10^{-12}
巨行星区	0.02	0.07	0.91
外行星区	0.195	0.681	0.12

二、大气的化学组成

行星的大气化学成分主要决定于行星的质量、表面温度及行星与太阳的距离等因素。类地行星大气层以次生为主，巨行星（木星和土星）大气层以俘获为主。表2.3列出了行

星大气层的主要成分，类地行星由于距太阳较近，原始气体几乎被驱赶殆尽。地球和金星可以将各种气体俘获于其外围，故其大气组成较为复杂和密度较大。地球大气层的主要成分是N_2和O_2，与其它行星大气层所不同的是大气组成不仅与地球内部排气、海气交换作用、化学作用而且与生物作用有关，除稀有气体之外，大气层中的气体受生物过程产生的气体快速循环的影响[34]。地球大气层经历过原始火山大气层、火山大气层、二氧化碳大气层与氮-氧大气层的演化阶段[2]。金星中以CO_2为主，其次有N_2、O_2、H_2O等；火星因质量小，大气密度稀薄，但成分接近于金星。水星以太阳风成分为主，大气层更稀薄。外行星大气能保持其形成时星云中的原始气体，大气层的化学组成不同于类地行星。木星与土星中以H_2为主，其次为He，还有NH_3、CH_4和H_2O等组分；天王星及海王星中以H_2、CH_4为主；冥王星表面温度最低，主要由H_2、He和Ne组成，土卫六（Fitan）是太阳系中仅次于木卫三的第二大卫星，它是太阳系中唯一的能在大气中进行有机合成且生成物沉积在行星固体表面的卫星。其大气中主要成分为H_2、CH_4、Ar，此外还含有少量的乙烷（C_2H_5）、乙炔（C_2H_2）、乙烯（C_2H_4）、氢氰酸（HCN）等。

表2.3　行星大气层的主要成分[1]

行星	相对大气压	主要气体（%）	其它气体（$\times10^{-6}$）
水星	$<3\times10^{-3}$	H_2，58；H_2O，18；Ar，2.9；CO_2，1.2；He，0.14	Ne，18；Kr，0.59
金星	99	CO_2，96.4；N_2，3.41	H_2O，1350；SO_2，150*；Ar，67；O_2，69.3；CO_2，20；Ne，4.3；HCl，0.4*；HF，0.01*
地球	~1	N_2，78.1；O_2，21.0；H_2O，0.1—2.8；Ar，0.934	CO_2，310；Ne，18.2；He，5.24；CH_4，1.5；Kr，1.14；CO，1；H_2，0.5；N_2O，0.3；Xe，0.087；NH_3，0.01*；；NO_2，0.001*；SO_2，0.002*；H_2S，0.0002*
火星	(5~7) $\times10^{-3}$	CO_2，95.32；N_2，2.7；Ar，1.6	O_2，1300；CO，700；H_2O，300；Ne，2.5；Kr，0.3；Xe，0.08
木星	0.01~0.5	H_2，89；He，11	CH_4，600；Ar，9.7；NH_3，0.12；Ne，0.013
土星	0.05~0.5	H_2，88；He.12	
天王星	~70	H_2，CH_4，少量NH_3	
海王星	~56	H_2，CH_4，C_2H_3	
冥王星		H_2，He，Ne	

* 引自 Space Chemstry Table 5

三、地质构造与演化特征

行星际空间探测器获得的大量有关月球、水星、金星与火星的地形资料与照片表明，各种行星具有其独特的地质演化历史。行星形成后，行星内部的演化过程，主要取决于行星的质量及其化学成分。星子聚集能、短寿期与长寿期核素的衰变能使行星内部温度增高，并导致内部物质产生局部熔融、分异和排气等过程。一方面逐渐形成了核、幔和壳的结构；另一方面也产生了大气层和水圈。类地行星一般可划分核、幔和壳的内部构造，即

硅酸盐壳、铁-镁硅酸盐幔和铁-镍或铁-硫化铁核，而巨行星或远日行星可能有固态的硅酸盐核[4,5]。

1. 行星表面特征

太阳系中具有固体壳的行星和卫星，在早期的历史中均发生过广泛而强烈的构造活动、火山活动，形成大型断裂体系和各种火山地形、频繁的小天体的撞击坑。水星表面很像月球，是表面撞击坑及撞击盆地最多的行星。水星是质量最小的类地行星，内部能源的提供较少而散失较快，后期地质构造与岩浆活动趋于宁静，保存了古老的地形特征。金星表面60％是比较平坦的平原，古老的火山地形和撞击地形残留较少。地球表面可识别的撞击坑约131个，最大者直径达200km［撞击年龄从1970Ma 前到现代（1908年）］。火星表面的地形比较复杂，可分为古老的撞击坑与环形山脉、经风化侵蚀改造的地形、火山地形与极地地形。行星早期历史中大面积玄武岩喷出并覆盖行星表面。月海玄武岩覆盖约17％的月面，广阔的水星平原属玄武岩平原，金星与火星表面分布着大面积的玄武岩平原与火山地形。地球表面是唯一具有大气层、水圈与生物圈相互作用改造的行星。火星表面呈现出明显的风积作用和永久冻土作用的改造，并保有古代流水侵蚀作用的证据。金星由于具有强的大气环流作用和浓密的云层，风蚀作用明显。水星和月球无大气和水体作用，除太阳辐射引起的物理风化作用外，保存着大量撞击坑的地形特征。

2. 地质构造特征

全球性的线性与环形构造体系是类地行星的共同特征。月球具有一个东北-西南向网格状构造体系，水星发育着许多延伸数百公里的舌状悬岩的断裂体系，火星强烈的构造活动形成的大裂谷、构造地堑及延伸1000多公里的悬崖与峭壁。各行星表面均分布着大量的环形构造。地球具有复杂的线性与环形构造，并唯一具有海底扩张、板块运动的构造特征。

行星内部的构造岩浆活动与火山喷发的强度决定于行星质量的大小。根据月球与行星热历史的计算，月球在3 100Ma 前已没有明显的构造岩浆活动与火山喷发，水星与火星分别在距今2 000Ma 及1 000Ma 前内部的构造岩浆活动趋于宁静，地球与金星仍具有强烈的构造岩浆与火山活动，但总的活动强度趋于减弱。

3. 行星的化学组成与内部结构

太阳星云中元素的分馏与凝聚，导致了各行星整体化学组成的差异。太阳星云中元素的分馏呈现出如下特征：随着与太阳距离的增加，(1) Fe、Co、Ni、Cr 等组成行星核的元素逐渐减少；(2) 早期凝聚的难熔元素，如REE、Ti、V、Th、U、Zr、Hf、Nb、Ta、W、Mo、Re、Pt 等逐渐增多；(3) 形成壳、幔为主的元素如 Si、Mg、Al、Ca 等也具有增多趋势；(4) 亲铜和碱金属元素，在1～1.5 AU 范围内有增多趋势，随距离增大而丰度减小；(5) 氧在远离太阳有增多特征，近太阳附近为还原环境，远离太阳各种凝聚物中氧化环境增加，铁的价态呈现出 $Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ 的变化；(6) 挥发元素与亲气元素逐渐增多。按水星、金星、地球、火星的次序，行星核占行星总重量的百分比愈来愈小，FeO 含量逐渐减少，而 Fe^{3+} 含量逐渐增多。

类地行星均具有壳、幔和核的内部结构，而巨行星及远日行星可能存在固态硅酸盐核。水星、金星、地球与火星的壳均由硅酸盐组成，其平均厚度分别为500km、100km、5～65km 及200km；幔由 Fe-Mg 硅酸盐组成，厚度分别为200km、3 000km、2 900km 及2 000km；水星、金星与地球的核可能属铁-镍为主的核，半径分别约2 000km、3 000km和3 470km，火星的核可能由 Fe-FeS 所组成。类木行星可能具有液态 H_2和 He 组成的表层、高压液态氧和液态氢氧混合过渡层及氦海和液态金属氢区，可能具有固态硅酸盐核。

四、行星地质演化史

行星内部的演化过程主要决定于行星的质量与化学组成。行星形成后由于星子的聚集能、短寿期与长寿期核素的衰变能、自发裂能，使行星内部温度增高和内部物质分异、调整，一方面形成壳、幔、核内部结构，另一方面形成大气层与水圈。质量小的类地行星（水星、月球），形成后受到急剧加热，早期产生过强烈的构造岩浆活动，分异不充分，固化早，古老的火山地形与撞击地形多能保存。水星与月球的地质演化历史相似，距今4 100Ma 前形成斜长岩月壳、水星形成舌状悬崖断裂体系；距今3 900Ma 前，月球遭受剧烈的小天体撞击——泛月海事件，形成月球表面众多的月海，水星受到类似的大规模撞击事件，形成卡路里等大盆地；3 100Ma 前月球基本上结束了广泛的玄武岩喷发事件——月海泛滥，水星发育着广泛的玄武岩喷发，构成了广阔的玄武岩平原。火星属中等质量的类地行星，火星形成后通过内部局部熔融、特质分异调整，逐渐形成壳、幔、核；强烈的小天体撞击形成广泛分布的撞击坑与巨大的撞击盆地；早期剧烈的火山活动与构造运动，形成玄武岩平原和大断裂体系；随后构造与火山活动强度减弱，曾经存在风和水的风化与沉积作用。金星与地球属大质量的类地行星，具有极其复杂的地质演化历史，早期剧烈的构造岩浆活动与火山喷发，至今仍具有明显的构造岩浆活动，后期内力与外力作用形成的地形显著，使古老的火山地形与撞击地形残存较少。

卫星的地质活动与行星相比是不活跃的，大多数卫星类似于月球，通常被认为是僵死的天体，因为其内部没有充足的热源来驱动其表面的活动；只有木卫一（I_0）、木卫二（Europa）、木卫三（Ganymede）、土卫四（Enceladus）和木卫八（Iapetus）在其演化历史上发生过强烈的地质构造、岩浆或火山活动，唯有木卫一的活动在太阳系的卫星中最为强烈，大量喷发 SO_2的火山爆发一直在持续进行着。

五、彗星与小行星化学

小行星和彗星是两类奇特的小天体，它们被认为是行星形成过程中的残存物。小行星主要分布于火星和木星之间，其中7/8的小行星位于距太阳2.3～3.3AU 之间，是原始星云演化为行星的中间产物，也是地球上各类陨石的主要来源。彗星存在于太阳系较远的区域中，在那里温度很低，它仍保留着许多太阳星云凝聚物的化学成分与结构特征；彗星其轨道大多为椭圆、抛物线和双曲线。

小行星。近年来随着大口径望远镜的投入使用，以及伽利略号探测器飞往木星途中不断发回的信息，对小行星有了更深入的了解。1991年底宣布的已编号的小行星已突破

5000，达到5012号，1991年初相继发现了运行轨道离地最近的小行星1991BA（距离地球1.7×10^5km），以及离地球最远的小行星1991DA（远日点22AU）；1986年发现的小行星1986DA 被确认为一颗富含铁镍等金属的 M 型小行星，已被定为近期航天开采金属富矿小行星的优先候选对象。

根据小行星反射光谱数据和各类陨石粉末的对比测定，小行星分为以下几类：C 型（类似于碳质球粒陨石矿物组成），S 型（石质或硅酸盐组成），M 型（金属铁为主），E 型（顽辉石为主），O 型（普通球粒陨石为主），T 型（组成不明）和 U 型（未分类）。轨道分布 S 型比 C 型更靠近太阳。小行星被认为是星子聚集形成行星时的半成品。

彗星。太阳系内大约有$10^{12}\sim10^{14}$个彗星，彗星的总质量约与地球相近。对于周期性彗星大多数为椭圆轨道，短周期彗星（$<10\sim200$a）多数为5～9a。

彗星的主体是彗核，当彗星运行接近于太阳时，受到太阳的热辐射和太阳风作用，产生一系列复杂的化学反应形成彗发和彗尾。从彗星的总体化学成分而论，它比 CI 型碳质球粒陨石还富含挥发份。彗核主要由冰物质和岩石细小颗粒组成。彗发的成分可分为：化合物基团（OH_2、C_2、C_3、CH、CN 等）；原于成分（C、H、O、S、He 等）、分子成分（HCN、CH_3CN、H_2O 等）、离子成分（CO^+、CH^+、CO_2^+、N_2等）。等离子体彗尾的成分分为CO^+、CO_2^+、H_2O^+、OH^+、CH^+、CN^+、N_2^+、C^+和Ca^+，尘埃彗尾的化学成分主要由 H、C、N、Fe、Si、Mg、Ca、Ni 及其它元素组成。有关彗星的起源仍不明确，目前较流行的观点是形成于太阳系最边远的区域，如靠近天王星、海王星的地方，受重力摄动作用物质被抛出进入到奥尔特云，甚至太阳系外而形成彗星。

第五节　陨石、星际气体与尘埃

一、概述

陨石是指星子从行星际空间穿过大气层后到达地表的流星体残骸。陨石常以降落处或发现处命名。陨石的形态不一，大小各异，但其表面一般都有一层黑色的或深褐色的熔壳，这是陨石降落中与大气层摩擦产生高温表面熔化，再经冷却凝固而成的。

陨石是人类最早能够直接接触到地球外天体碎块。每天降落到地球表面的地外物质约$10^2\sim10^5$t，大约只有1%降落后可成为陨石。地球表面近3/4的面积被海洋覆盖，再加上荒无人烟的沙漠、高山和丛林，人类能观察和找到的陨石极少。大约公元前2000年，埃及的《纸草书》中就有天外降落石块和铁块的记录。我国古代有着全世界最为系统和丰富的陨石降落记录，达700多次。对公元前645年降落在今河南省商丘县城北的一次陨石，《左传》解释说："僖公十六年春，陨石于宋，陨星也"。首次提出了陨石是星陨至地之说。当今陨石研究表明，绝大多数降落至地球的陨石来源于小行星带，小行星的碎块及崩解的彗星残核成为地球上的各类陨石；也有极少数来自其它天体，ALHA-81005和 EEAT-79001两块陨石被认为可能分别来自月球和火星表面[3]。迄今为止，在南极地区已发现和证实有12块陨石来自月球表面；在南极和非南极区共发现有8块可能是来自于火星的陨石。来自月球与火星的陨石系指小天体撞击月球及火星表面，使表面的土壤或岩石产生熔融，溅射至地表而成，这类陨石是月球或火星的一部分，是撞击过程产生的"陨石"。

陨石是空间化学研究的重点对象，具有重要的研究意义。因为一方面陨石是目前最易获取和数量最大的地外物质，另一方面它携带着有关太阳系的化学成分、起源与演化、有机质起源和太阳系空间环境等丰富的信息。通过对CⅠ型碳质球粒陨石为代表的各类陨石化学成分和形成条件的研究，可以恢复太阳星云元素分布格局，揭示太阳星云的分馏过程；陨石同位素组成的研究有助于了解太阳星云的凝聚模式和太阳系的起源、演化问题；陨石中已发现的60多种有机化合物被认为是非生物合成的“前生物物质”，通过对它的人工模拟合成和理论解释，为探索生命前期化学演化过程开拓了新的途径；陨石母体在行星际空间中与宇宙线相互作用能产生60多种宇宙成因核素，对这些核素的研究可了解宇宙线的成分、能谱和通量等特征；通过对陨石中长寿命放射性核素组成的测定，可以提供元素起源、星云形成和凝聚以及行星形成和演化的时间尺度，给出整个太阳系形成和演化的时间序列。

目前，全世界已收集的各类陨石共2 700多次，在南极洲发现15 000多块陨石。一般将陨石分为三大类：石陨石（以硅酸盐矿物为主）、铁陨石（以铁镍金属为主）和石-铁陨石（铁质和石质的量约各占一半）。目前世界上最大的石陨石是我国的吉林陨石，收集的样品总重量为2 550kg，而其中吉林1号陨石重达1 770kg。世界上最大的铁陨石是非洲纳米比亚的戈巴铁陨石重约60t，我国的新疆铁陨石（重约28t）是世界第三大铁陨石。

二、球粒陨石与无球粒陨石

球粒陨石与无球粒陨石分别为含有和不含有硅酸盐类球粒的石陨石。球粒陨石是各类陨石中最为常见的类型，根据化学成分可划分为5个化学群：E群（顽辉石球粒陨石）、H群（高铁群普通球粒陨石）、L群（低铁群普通球粒陨石）、LL群（低铁低金属普通球粒陨石）和C群（碳质球粒陨石）。H群、L群及LL群统称为普通球粒陨石。普通球粒陨石是最为常见的一类球粒陨石。主要由橄榄石、斜方辉石、铁镍金属和陨硫铁组成。铁和亲铁元素的含量以及金属铁/氧化铁之比为H>L>LL。普通球粒陨石一般均遭受过不同程度的冲击变质作用，主要形成于太阳星云硅酸盐-金属分馏与凝聚阶段。顽辉石球粒陨石是较为稀少的球粒陨石，全世界仅收集了20块左右，其矿物与化学成分特征表明它是在比较还原的条件下冷凝与聚集形成的。碳质球粒陨石中的非挥发性组成代表了太阳星云的平均化学成分，其矿物与化学成分的主要特征是高温与低温形成的矿物分别以包体和基质的形式组合共存于陨石体中。

有关球粒陨石中球粒的成因，主要有星云直接凝聚和星云凝聚物重熔两种假说。由于球粒的矿物、化学和结构的多样性，形成过程的多途径，所以不应用一种单一假说来解释，也许其混合模式更为真实[22,23]。

无球粒陨石可根据CaO的含量划分为贫钙（Ca≤3%）和富钙（Ca≥5%）的无球粒陨石。根据成因联系又可将无球粒陨石划分为三类：钙长辉长无球粒陨石成因系列，顽辉石无球粒陨石成因系列和没有划分出成因系列的无球粒陨石[23,31]。无球粒陨石、铁陨石和石陨石均称为分异型陨石，即经过岩浆侵入或喷出、或部分熔融产生结晶分异或岩浆残留物凝结形成。

三、铁陨石与石-铁陨石

铁陨石主要由铁镍金属、陨硫铁以及少量的Fe、Ni、Co、Cr、Ti、Zr、Cu的硫化物、碳化物、氧化物、氯化物、磷化物与磷酸盐、以及自然铜、石墨等矿物组成。而石-铁陨石主要由近乎相等的铁陨石与石陨石组成。

铁陨石按其结构分类绝大多数属于八面体铁陨石。由铁纹石、合纹石、镍纹石，陨硫铁和陨磷铁镍矿等组成，具有特征的维斯台登（Widmanstatten）结构图像。铁陨石按多参数微量元素分类方法，可分为13个化学群。按成因其中ⅠAB和ⅢCD属非岩浆型，由母体冲击熔体形成，其余11个化学群属岩浆型是在母体内由岩浆作用形成的[31]。铁陨石中镍的含量及其与Ga、Ge、Ir、P等元素的关系构成了划分铁陨石化学群的基础。微量元素在铁陨石的金属相和硫化物相中含量范围差别很大：亲硫元素（Co、Cu、Zn、As、Se、Te、Hg、Ti、Pb和Bi）等在陨硫铁中含量高，而亲铁元素尤其是铂族元素（Os、Ir、Pt、Ru、Rb、Pd、Au）以及W、Mo、Re等富集于金属相中[33]。

石-铁陨石较为少见，但它从矿物组成、结构构造、化学成分和演化历史上都具有石陨石和铁陨石的双重性，因此对它的研究具有特殊意义。石-铁陨石可划分为橄榄陨铁、中陨铁、古英铁镍陨石和古铜橄榄陨铁四类。有关石-铁陨石的成因学说不尽相同，对于橄榄陨铁目前大多数学者认为它是固态的橄榄石和金属熔体混合而成的，母体可能是行星大小的球粒陨石。

陨石中共发现140种矿物，其中39种在地球上尚未发现。

四、陨石中的有机质

陨石，特别是碳质球粒陨石中已发现的有机化合物如氨基酸、卟啉、烷烃、芳香烃、嘌呤和嘧啶等60多种，对研究生命前期有机质的形成和演化、探索地球生命物质的起源有重要意义。

有关陨石中有机质的来源主要有两种观点：(1) 太阳星云中通过火花放电合成或原始地球大气层在紫外线照射或放电作用合成。原始大气属高度还原状态，主要由CH_4、NH_3、H_2O、H_2和CO组成，在紫外线照射与放电过程中形成激发态自由基，最后合成各种有机化合物。(2) 太阳星云凝聚晚期，星云中的CO、H_2在磁铁矿、含水硅酸盐的催化反应下合成。这种方式合成的有机化合物与碳质球粒陨石中发现的有机质极为相似，且碳同位素组成也相似。陨石中的有机质与地球的污染易于区分，如Murchison碳质球粒陨石中发现的52种氨基酸碳原子不对称并且有外消旋特征，以非蛋白氨基酸为主，还发现有烃类、杂环化合物和脂肪酸等。

陨石中有机质的研究，为探讨生命前期有机质的合成与化学演化提供了重要证据。碳质球粒陨石可能是地球上早期有机物的原始物质，早期生命系统的化学演化不一定来源于行星的大气，而可能来自在太阳星云凝聚时已合成在陨石中的有机质。

五、星际气体与尘埃

1. 概述

星际空间中并非真空，存在着由星际气体和尘埃组成的星际介质。星际介质在宇宙空间中呈现出不均匀的分布，当大量气体和尘埃聚集时形成弥漫星云，因星云中主要为气体分子，尘埃仅为10μm 左右，所以通常为分子云。银河系中有大小为10s 差距以上的巨大分子云约3000个，大多分布在银河系的旋臂中。各类分子云的分子密度相差很大，约10～10^7个/cm^3。分子云的温度为$2\times10^3\sim1\times10^5$K。最著名的分子云位于银河系中心的人马座 A 和人马座 B2、猎夫座 A，还有 OH、H_2O、CH_3OH 和 SiO_2的微波激射源。星际气体的主要成分是 H_2、He 和由部分碳、氢、氮组成的有机分子（即星际分子）。星际尘埃或称宇宙尘埃，是一些地之外起源的微粒物质，该微粒一般包括由 Fe、Mn、Si、O 等组成的难熔石质核，和 C、N、O、H 组成的不稳定的幔。对太阳系范围内的宇宙尘，可更确切地称为行星际尘埃，它主要来源于小行星带和彗星。目前所获得的宇宙尘埃绝大多数为行星际尘埃。

星际气体和尘埃一方面是构成恒星的原始物质，分子云通常是一个形成恒星的区域；另一方面它来源于恒星区中天体强烈爆炸和逐渐损失两个途径。因此，对星际气体与尘埃的研究不仅对恒星的起源（包括太阳系的起源）有重要意义，而且也对研究星际分子的形成乃至生命起源有实际意义。

2. 星际分子

星际分子一般是由它们的无线电波段的特征发射线探测出来的，也有部分是通过可见光、红外、紫外波段光谱特征观测到的。迄今为止已发现了60多种主要由 C、H、O 和 H 组成的有机分子，见表2.4。星际分子自产生起一般不足100a 就被光致离解，然而分子云中由于高密度尘埃的辐射屏蔽，该情况却不会发生。分子云的体积约占整个星际介质体积的2%，而重量约为整个星际介质的50%。一般认为星际分子的一个重要来源是宇宙 X 射线和带电粒子流同宇宙尘埃中 C、H、O、N 组成的幔作用的结果。

表2.4　已发现的星际分子[6]

H_2	氢	N_2H^-	氢化偶氮离子	CH_4	甲烷
OH	羟基	SO_2	二氧化硫	CH_3OH	甲醇
CN	氰基	HCO	甲酰基	CH_3CN	乙腈
CH	甲川	HNO	次硝基	C_2H_4	乙烯
CO	一氧化碳	HCS^-	硫代甲酰离子	CH_3SH	甲硫醇
CS	一硫化碳	HNC	异氰化氢	CH_3CHO	乙醛
SO	一氧化硫	HNCO	异氰酸	CH_3NH_2	甲胺
SiO	一氧化硅	NH_3	氨	CH_2CHCN	丙烯腈
SiS	一硫化硅	H_2CO	甲醛	HC_5N	氰基丁二炔

续表2.4

NS	硫化氮	H_2CS	硫代甲醛	$HCOOCH_3$	甲酸甲酯
C_2	双原子碳	C_2H	乙炔基	C_2H_5OH	乙醇
NO	一氧化氮	C_2H_2	乙炔	CH_3OCH	甲醚
CO^+	一氧化碳离子	C_3	氰乙炔基	CH_3OCH_3	二甲醚
H_2O	水	$HNCS$	硫代异氰酸	HC_7N	氰基三炔
HCN	氰化氢			CH_3CH_2CN	丙腈
OCS	硫化羰基	HC_3N	氰基乙炔		
H_2S	硫化氢	CH_2NH	甲亚胺		
C_2H	乙炔基	NH_2CN	氰胺		
HCO	甲酰离子	H_2CCO	乙烯酮		
$HCONH_2$	甲酰胺	C_4H	丁二炔基		

3. 宇宙尘埃

宇宙尘埃的收集有地表、大气层、行星际空间和微冲击坑四个途径。地面样品系指已沉降在地面经过大气消融过程的宇宙尘埃，消融型宇宙尘系指彗星退变瓦解、小行星碰撞、碎裂的残块通过地球大气层时受高温高压作用面气化、熔融面沉降的地球外物质，可以从海底沉积物、地表土壤、沉积岩、极地冰雪中收集；大气层样品是现代沉降的宇宙尘埃，其大多未受大气加热消融，漂浮大气层（主要是平流层）中；行星际空间宇宙尘利用行星探测器、航天飞机收集；微冲击坑样品是从宇宙尘在空间物体（如月球、检测板）上产生的微冲击坑中提取出的残留物。目前所有途径收集到的宇宙尘埃，均可以分为石质（球粒陨石型）、铁质和玻璃质三类，其他化学成分依次与石陨石、铁陨石和熔融的玻璃质石陨石相近，宇宙尘一般为不规则的细粒集合体，地面收集到的宇宙尘具有熔融特征。铁质宇宙尘具有强磁性，部分宇宙尘埃具有壳层结构。宇宙尘的结构特征、主量与微量元素的含量、稀土元素配分模式和是否具有可以检出的^{10}Be、^{26}Al、^{53}Mn和^{59}Ni等宇宙成因核素，是鉴别宇宙尘的重要判据。

第六节　宇宙演化的时间序列[1]

测定宇宙演化重大事件的年龄，建立天体事件的时间序列是空间化学的重要研究领域。根据各种宇宙年代学方法测定的结果，计算宇宙年龄为1.1×10^4～1.6×10^4Ma（上限2×10^4Ma）；银河系年龄为1.1×10^4～1.2×10^4Ma；太阳系元素年龄6.2×10^3～7.7×10^3Ma；太阳星云形成至太阳系形成的间隔约100Ma；太阳星云凝聚形成太阳系各行星的年龄为4570±30Ma；各行星、卫星和陨石体先后形成的时间间隔约为100Ma；气体保留年龄与裂变径迹保留年龄的测定提供了行星、卫星、陨石母体热事件的年龄，如吉林陨石母体的^{40}Ar保留年龄为2.37×10^3～3.84×10^3Ma，计算母体的冷却速率为1℃/10^6a；宇宙暴露年龄的测定，提供了天体样品和行星表土暴露在行星际空间并直接受到宇宙线照射的年龄以及陨石母体碰撞破碎的年龄，如吉林陨石中宇宙成因核素——^3He、^{20}Ne、

^{21}Ne、^{38}Ar、^{84}Kr、^{84}Kr、^{132}Xe、^{10}Be、^{26}Al、^{36}Cl、^{53}Mn的测定，证明吉林陨石母体至少遭受过两次碰撞破碎，8Ma之前第一次碰撞形成直径约10m的吉林陨石母体，0.4Ma之前遭受第二次碰撞破碎，形成半径约为85±5cm的母体在行星际空间运行直至1976年3月8日降落，通过大气层时烧蚀30%的质量（约3t）；陨石落地年龄的测定提供了陨石降落后在地球上保存的时间，如南极冰层中发现的陨石及古代降落的陨石，通过宇宙成因核素^{10}Be、^{14}C、^{26}Al、^{36}Cl、^{53}Mn、^{39}Ar、^{59}Ni和^{60}Co的测定，不仅可测定陨石的落地年龄，还对研究南极洲冰层的运移、含陨石的沉积物年龄研究有重要意义。

第七节　地外物体撞击与生物灭绝事件

太阳系各行星、卫星与小行星体、彗星相互碰撞并形成直径大小不等的撞击坑，这是具有固态外壳的行星、卫星、小行星表面分布最广的地形形态。地球上也广泛分布着由地外物体撞击而产生的撞击坑，不仅导致地球的构造岩浆活动、火山喷发与某些矿产的成矿作用，而且撞击产生地面岩石的气化、熔融与溅射，形成玻璃陨石。地外物体撞击地球，将突然改变地表的生态、环境、诱发大量生物的灭绝，构成了地球演化史中频繁而影响深远的灾变事件，对探讨生态环境变化、古生物的演化和地层划分对比均有重要意义。

一、撞击坑与玻璃陨石

撞击过程的主要特点是：相对速度大，持续时间短和相互作用能量大。行星与卫星形成初期，星子撞击的概率比现在高几个甚至十个量级，随太阳系空间星子的耗损，撞击成坑的概率也随之减小。行星和月球表面撞击坑的形态可分为：(1) 最简单的撞击坑——碗形坑，月球表面212个最清晰的碗形坑统计，直径<15～20km，水星表面<13km，火星表面<6.5km，而地球表面<3km，碗形坑的直径大小不仅与撞击体的大小、初速、轨道、密度与结构有关，而且与被撞击天体的重力场、靶区的岩性有关。(2) 具有中心隆起或中心环的撞击坑，阶梯状坑壁发育，月球上凡直径>35km的撞击坑均具有中央隆起。(3) 多环盆地，是大型撞击体产生的特大型撞击。水星的卡路里盆地，直径约1 300km，为巨厚的溅射物所形成的多环山系所围绕；火星上的Olympus Mons；月球上有44个直径大于300km的盆地至少有30个具有多环山系的构造，如澄海（直径约920km，第一道山环的直径为620km，内山环480km，内盆地直径为320km）、风暴洋（三道山环围绕，山环直径分别是1 700、2 400和3 200km）。

根据地球表面直径大于20km的撞击坑计算产生概率为$0.36\times10^{-14}km^2/a$，即平均30Ma在地表将产生一次直径大于20km撞击坑，在地球形成初期4～4.5Ga前，撞击坑产率比现在高10^3～10^7倍。撞击过程中靶区的岩石将产生明显的冲击变质效应：形成一系列具有冲击变质特征的矿物，如柯石英、超石英、焦石英、斜锆石以及与冲击玻璃伴生的钛铁矿、金红石、尖晶石等；矿物晶体结构产生损伤，产生微裂隙、滑动面与微页理；石英、长石转变为非晶质相——击变玻璃；形成震裂锥，锥顶指向冲击位置。

玻璃陨石是撞击坑靶区的表土与岩石受撞击体强大冲击波高温高压的作用使之气

化、熔融并溅射而形成，玻璃陨石是一种天然玻璃，呈块状，黑色、棕黑色或浅绿色，表而多具刻蚀构造，是一种经过熔融而很快冷却、凝结的天然玻璃物质。玻璃陨石的分布呈一定的区域性，全世界玻璃陨石的散落区有四个：(1) 澳大利亚-远东散落区（包括中国海南岛、雷州半岛及福建、广东、广西和台湾部分地区），形成年龄为0.7±0.1Ma；(2) 象牙海岸玻璃陨石，形成年龄约1.1Ma；(3) 捷克和斯洛伐克的莫尔达维玻璃陨石区，形成年龄为15±0.5Ma 及 (4) 北美贝迪亚斯玻璃陨石区，形成年龄为34±1Ma。

玻璃陨石的 SiO_2含量一般大于70%，次为 Al_2O_3、Fe_2O_3、FeO、MgO、CaO、Na_2O 和 K_2O，Fe^0的含量达1.9%～4.5%，玻璃陨石的微量元素含量与比值与亚杂砂岩相接近，稀土模式为轻稀土富集，Eu 略有负异常。地球上玻璃陨石的四个散落区及其形成年龄代表了四次地外物体撞击地球的四次重大的灾变事件。因此，玻璃陨石的研究对认识地外物体高速撞击地球的冲击、成坑和溅射过程有重要意义；玻璃陨石的各种形态、构造、矿物与化学成分的变化研究，为探讨高速碰撞过程中元素的分馏、矿物的形成、熔体的飞溅与冷凝过程提供科学依据。

二、诱发生态环境灾变与生物灭绝

地球的气候、生态、环境曾发生过周期性有规律的变化，日-地相对位置的变化可造成时间尺度为几万年的周期性气候变化，但天文因素难以解释某些非周期性突发性古气候波动的成因。地外物体与地球相互作用，特别是地外物体撞击地球诱发地表气候、生态与环境的突变，已成为当代空间化学研究的焦点[6]。某些足以引起全球强烈灾变效应的巨大撞击事件发生的频率可以与生物地层学阶段的平均演化尺度相比拟[6]。

地外物体撞击地球，当地外物体以高速（15～75km/s）冲入地球大气层，大气受到压缩并产生极强的冲击波，一方而撞击体在大气层中剧烈熔融、气化和爆炸，绝大部分撞击体以微细的气溶胶颗粒飘浮于平流层中；另一方面，超高温、超高压的冲击波撞击地表，使近于撞击体质量200倍的地壳岩石、土壤等物质气化、熔融、粉碎与碎裂，并溅射至地面、平流层甚至高层大气中，大量的尘埃物质悬浮于平流层中，强烈地改变大气热动力状态，对大气成分、气溶胶含量、大气光学物理特征乃至全球反射率等气候条件产生巨大的灾变效应，使气候骤然变冷，漫长的、黑暗的“冬天”降临，使植物的光合作用受到抑制，引起食物链的瓦解，致使部分生物丧失生存条件而灭绝。

超高温、超高压的冲击波使地表大而积森林燃烧，甚至引起全球性大火[32]，导致大量的烟雾、炭黑和 CO_2弥散于大气层中，更增加了“黑暗的冬天”的严峻程度，平流层对阳光辐射几乎是“不透明”的，气象学太阳常数减小的辐度大于95%，地球表而将转变为全部冰川状态。巨大撞击事件完全具有形成“白色地球”的气候灾变能力。强大的冲击波还将使大气中的 N_2形成 NO 和 NO_2，导致地而强烈酸沉降，不仅加剧了地面的侵蚀，也恶化了生态环境，加剧了生物灭绝。强大的冲击波使地壳形成巨大的断裂体系，甚至诱发深部岩浆成矿作用和火山喷发，大量的火山灰和火山喷气，加剧了“黑暗的冬天”效应和生态环境的恶化。

随着大气层中微粒的沉降，气溶胶光学厚度减小，阳光辐射逐渐得到恢复，地表并不因此而显著增温，相反，雪被和冰盖的高反射率对寒冷气候产生巨大的正反馈，降温

加剧。

巨大撞击事件对古气候产生降温效应的同时，还存在以下增温效应：大气中高浓度的撞击成因尘埃吸收地表长波辐射，使平流层下层加热；对流层较大的云量使地面气温升高；由于长波辐射减弱，对气候产生负反馈而增温；森林大火与火山喷气，使大气中温室气体浓度急剧升高。根据地层学、同位素地质学与古气候资料，巨大撞击事件引起的古气候降温→升温→正常的周期约为数万至十几万年。

大量的研究证明，由地外物体撞击地球诱发的气候、生态和环境的灾变并相伴产生的生物灭绝事件，是地球演化史中的正常进程。周期性与非周期性灾变的组合，构成了地球环境演化与生物进化的复杂过程。

全球性重大的生物灭绝事件，公认如寒武纪-奥陶纪，泥盆纪-石炭纪，二叠纪-三叠纪，三叠纪-侏罗纪及白垩纪-第三纪之间，图2.4表示动物各门类自寒武纪以来灭绝百分比变化曲线，图中峰值即为大的生物灭绝期。

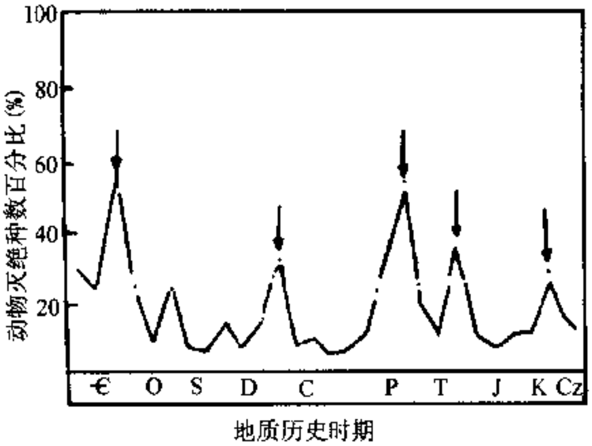


图2.4　在地质历史上动物灭绝的种数占整个种数的百分比

生物大规模绝灭的成因可分为两类：一类是地内成因即起因于地球环境和生物本身的变化，包括火山爆发、古地磁极反转、造山运动影响海陆变化、海洋盐度及海平面变化、气温及气候区变化、生物习性特殊化、食物链中断和有害金属元素中毒等，另一类是地外成因即地外事件导致地球古生物的大规模灭绝。这些地外事件主要包括超新星爆发、太阳耀斑爆发、小行星和彗星撞击等。

近年来有关地外事件引起古生物的大规模灭绝，特别是小行星撞击和彗星撞击学说较为流行，并为大多数学者所接受。因此地外事件导致古生物的大规模灭绝的研究已成空间化学研究的一个新的重要领域。

超新星爆发学说。超新星爆发所产生的强烈宇宙线有可能影响到地球上生物的灭绝，特别是距太阳系较近的超新星爆发，对地球环境将产生的重大影响。超新星爆发时释放出巨大能量（10^{46}～10^{45}J），并发射出高能宇宙线（约3×10^{43}J）和电磁辐射。这样的超新星自太阳系形成以来，距太阳10pc（秒差距）距离内可能有5～20个。引起生物灭绝的可能机理包括：宇宙线对生物体的直接损伤；宇宙线和电磁辐射造成大气中臭氧层和磁层的破坏引起气候的变化；超新星遗迹降落至地球导致地质环境的变化等。由于超新星与太阳系的距离过远，爆发概率太低，对地球的影响太微弱，无任何地质纪录加以论证，目前尚

难以自圆其说。

太阳耀斑爆发说。目前观察到的太阳耀斑爆发时，释放的能量在几秒钟内可以达到10^{25}J。这将导致臭氧层中产生大量NO，臭氧数量显著减少而紫外辐射强度迅速上升，生物受到严重伤害，造成大规模灭绝。太阳耀斑爆发说因无确切证据而难以接受。

小行星撞击。最早提出该学说的有 Bclaubenfels (1956) 和 Opik (1958)。1980 Alvarez 首先发现了白垩纪/第三纪界线粘土中铱异常，据此在前人的基础上，完善和发展了该学说[14]。该学说目前已得到了广泛的重视和支持，在小行星带中存在着的小行星，它们有着随时与地球相撞击的可能（其中以 Apollo 型小行星撞击概率最大）。根据对地球表面已识别出的约100个陨石坑的分析，得出撞击周期为28.4Ma；对有关地磁迹转频率的研究表明，其间隔约为30Ma，认为是小行星周期性撞击地球的结果。以上两个数据正好同250Ma以来生物大绝灭具有26Ma 周期的结果相接近。引起生物大规模绝灭的机制主要包括以下几点：冲击波撞击地表产生大量尘埃悬浮于大气层中，地表气温骤降，漫长的黑暗与寒冷的“冬天”降临，光合作用抑制引起食物链瓦解；森林大火甚至全球大火，诱发火山喷发与磁极倒转，强烈的酸沉降……，加剧了环境的恶化，引起大规模生物灭绝。

彗星撞击说。该学说是1973年 H. C. Urey 提出。绝大多数彗星位于太阳系的外围，总数约10^{12}～10^{14}颗，彗星撞击地球的概率比小行星较高。彗星高速冲入大气层时产生高温高压冲击波所诱发的气候、环境灾变和生物灭绝过程类似于小行星撞击。许靖华(1982)[11]认为彗星中富含有毒氧化物以及重金属元素如锇、铱和砷等，彗星撞击后使生物中毒并引起生物大规模灭绝。

三、白垩纪-第三纪（K-R）的生物灭绝

在地球历史上的所有生物大规模绝灭事件中，白垩纪末的绝灭尤为引人注目。首先这与地球上曾出现的最庞大的动物恐龙有关，恐龙出现在中生代的三叠纪，从侏罗纪至白垩纪统治着整个世界，然而在65Ma 前却突然绝灭，其次生物灭绝规模很大，同恐龙一起绝灭的还有全部的菊石，以及软体动物、有孔虫、珊瑚等科属，绝灭生物的种数可达75％。目前对白垩纪末生物大规模绝灭的研究最多、最为详细，其成因也得到绝大多数学者的认可，即65Ma 前一颗小行星或称为巨型陨石撞击地球造成了白垩纪末恐龙等生物的大规模灭绝。

支持小行星撞击学说的主要依据包括（1）铱（Ir）、锇（Os）和铂（Pt）等元素异常。因为 Ir、Os、Pt 等铂族元素是鉴别地外物质的指示剂，陨石中铂核元素的含量比地壳平均值高出几个数量级。1980年 Alvarez 等首先发现了意大利翁布里亚（Umbrian）和丹麦斯蒂文斯（stevns）的 K-T 界线 Ir 含量分别高出背景值30和160倍。目前世界各地 K-T 界线地层中发现有110多处 Ir 异常，有的还伴有其它铂族元素的异常，森林大火产生的炭灰，冲击作用产生的冲击石英[16]，以及反映气候生态、环境灾变的δ^{18}O 和δ^{13}C 突变。（2）撞击坑的发现。1992年3月在休斯敦召开的月球与行星会议已正式确认该撞击坑中心位于墨西哥尤卡坦（Yucata）半岛顶端的 Chicxulubx（马雅语意指“恶魔之角”），即美里达(Merida) 以北30km[29]。撞击坑直径达180km，是具有磁场和重力场异常的环形构造，坑的一半埋藏于墨西哥湾海底沉积物中。（3）在 Chicxulub 周围发现了高速撞击形成的大

量的角砾岩玻璃，冲击石英、长石以及击变玻璃；除此之外还发现了冲击成因的微球粒和作为包体产在类似于安山岩成分的玻璃中的岩石碎片。(4) 离 Chicxulub 900km 的海地 K-R 界线地层中发现了安山质的玻璃陨石，但其中有的具备撞击地点 Chiexulub 的地质特征。

小行星撞击引起了恐龙等生物绝灭的解释是:撞击地区除含有白云石和石灰石外，还存在着巨大的硬石膏 ($CaSO_4$) 矿床，当小行星高速撞击时，高温高压的冲击波不仅使地表的碳酸盐气化、熔融产生了大量的 CO_2，而且地层中的硬石膏产生了大量的 SO_2。撞击成因 SO_2 与撞击诱发火山爆发来源的 SO_2，进入大气层与水结合在平流层中形成硫酸气溶胶，同撞击产生的尘埃一起强烈散射太阳光，其结果是导致地表温度急速下降和一片漆黑，光合作用停止，食物链瓦解；另一方面，冲击作用产生的 CO_2 将导致温室效应使气温上升，并将持续数万年甚至十几万年，进一步恶化了生物生存环境；另外大气层中大量的硫酸和各种可能来源的硝酸（冲击作用波使大气层加热，N_2 形成 NO 和 NO_2，森林大火等）及少量盐酸，降至地表，直接危害着生物的生存[21]。

我国学者对西藏岗巴 K-R 界线粘土层的研究发现[12]；界线粘土层中 Ir 等铂族元素异常，微量元素的比值接近地外物质的比值，撞击形成的微球粒和 C、O 同位素组成异常。氧同位素组成的变化表征撞击后60 000～80 000a 内温度骤降5～10℃，随后20 000～30 000a 间由于温室效应而升温，温度差可达8～18℃；碳同位素组成的变化反映了古气候波动和海洋生物产率的相应变化。

四、其它地质界线的生物灭绝

近十余年来通过对地质界线上有关铱等微量元素异常、冲击变质矿物、撞击坑、微球粒和稳定同位素异常等内容的研究，发现由地外事件引起的诸如 K-T 界线小行星撞击导致的生物大规模绝灭，也许具有广泛性，但目前中生代、古生代、元古宙及太古宙的各地层界线仍没有哪一个界线像 K-R 界线那样，具有足够的证据表明是地内还是地外成因或两者兼而有之。

根据欧阳自远等[1,6]的研究，新生代 (65Ma 以来) 至少有6次已确证的较大型的地外物体撞击事件，诱发明显的气候旋回与环境灾变，甚至导致新冰的形成，产生不同程度的生物演化间断与灭绝。新生代是地球演化历史的最新一页，6次撞击事件依次为65Ma、34Ma、15Ma、2.4Ma、1.1Ma 和0.7Ma。

(1) *白垩纪与第三纪界线 (65Ma) 的撞击事件*　　根据全世界110多个海相与陆相的白垩纪与第三纪的地层剖面研究，发现有大量的撞击事件的地质-地球化学记录，撞击坑可能在墨西哥尤卡坦半岛，撞击坑直径为180～200km，发现有撞击形成的熔融玻璃、撞击角砾岩和玻璃陨石。在白垩纪与第三纪的地层界线处，发现铱等铂族元素的异常，各种冲击变质矿物，全球大火产生的炭黑与灰烬以及多环芳烃等有机化合物，古磁极倒转；根据众多地层剖面界线层的氧、碳同位素组成的变化，出现全球性降温甚至诱发形成新的冰期，古气候的旋回历时6万至十几万年。恐龙等大型爬行类动物灭绝，大约50%的生物属或75%的生物种从地球上消失了。根据撞击坑计算撞击能量约为10^{23}～10^{24}J，引起极其严重的生态环境灾变并导致大量生物灭绝。

(2) *第三纪渐新世与始新世界线* (34±1Ma)　　根据地质记录，撞击形成的玻璃陨石为北美贝迪亚斯石，撞击坑直径约28km，撞击体直径2～2.5km，撞击能约10^{21}J。撞击坑周围分布着撞击角砾岩与撞击熔融玻璃。古气候研究证明全球性降温，南极洲开始发育冰川，新冰期产生。古磁极倒转，生物演化出现一定程度的间断与灭绝。

(3) *第三纪中中新世与早中新世界线* (15±1Ma)　　撞击事件产生了著名的捷克和斯洛伐克的莫尔达维玻璃陨石，撞击坑证实为德国的莱士 (Ries)，直径约28km，撞击体直径约1～2km，撞击能量为10^{20}～10^{21}J。撞击坑周围分布着撞击形成的熔融玻璃与角砾岩，发现撞击形成的斯石英与柯石英、震裂锥与断裂体系。古气候记录表明撞击后曾出现过长时间的气温下降，南极冰盖扩展到最大规模，古地磁极倒转及一定程度的生物灭绝。

(4) *第三纪与第四纪界线* (2.4±0.1Ma)　　南太平洋深海钻孔研究证明[24]，界线层发现铱等铂族元素的异常及撞击体的碎块残骸、撞击形成的玻璃熔球。在我国洛川黄土剖面的第三纪与第四纪的界面上，发现有撞击作用形成的熔融微玻璃球沉降在黄土界面上的微玻璃陨石。推测撞击体的直径约1km，撞击能量约10^{20}J。古气候记录曾出现过全球性降温，北半球高纬陆地发育冰盖并扩展。古地磁极倒转。第三纪动植物的演化出现明显的间断与突变。

(5) 1.1+0.1Ma *撞击事件*　　撞击事件形成著名的象牙海岸玻璃陨石，撞击坑位于加纳的布松特维 (Busumtwi)，撞击坑直径<1km，撞击能量约10^{20}J。地层的古气候记录表明撞击后曾出现过全球性降温，中纬高原和山地普遍发育冰盾或山岳冰川，生物演化呈现一定程度的间断与灾变。

(6)0.7±0.03Ma *撞击事件*　　撞击事件形成广泛分布的澳大利亚-远东群玻璃陨石以及太平洋、印度洋和黄土沉积中的微玻璃陨石。我国洛川黄土剖面的L8层位以及太平洋、印度洋深海钻孔剖面，在约0.7Ma的界面上，呈现典型的松山/布容磁极倒转，发现大量的撞击形成的微玻璃陨石和消融型宇宙尘[3]，有机碳和氨基酸的量增，古土壤沉积速率增大，古气候的地球化学记录表明曾出现过全球性降温，新冰期产生和由温室效应面引起的气温回升，古气候旋回持续时间为20 000～50 000a。撞击坑位置尚难以确定，根据玻璃陨石的分布面积估算，撞击体可能是一个直径>10km的小天体或多个较小的天体撞击地面的结果。

合成过程以铁为种子核，俘获一个中子使核向右移一个单位，β衰变使核向上移一个单位。

S过程沿β稳定线进行，在$A=88$、138和208附近形成三个丰度峰，S过程在$A=210$和211处由于α衰变而截止，γ过程沿稳定线富中子一侧的不稳定核进行，出现$A=80$、130和195的丰度峰，γ过程在$A=260$处由于重核的自发裂变和中子诱发裂变而截止。

参 考 文 献

[1] 戴文赛，1979，太阳系演化学，上海科学技术出版社，上海。

[2] 侯德封、欧阳自远、于津生，1974，核转变能与地球物质的演化，科学出版社，北京。

[3] 李春来、欧阳自远、刘夺生、安芷生，1992，黄土中微玻璃陨石和微玻璃球的发现与意义，中国科学 (B辑)，**11**，1210.

[4] 欧阳自远，1979，比较行星地质学概述——地质科技在发展中之七，1～24，地质科技文献出版社，重庆。

[5] 欧阳自远，1980，类地行星的探测与比较研究——七十年代地质地球化学进展，70～85，贵州人民出版社，贵阳。

[6] 欧阳自远、管云彬，1992，巨大撞击事件诱发古气候旋回的初步研究，科学通报，9，829～831。
[7] 欧阳自远，1977，月质学研究进展，248～258，科学出版社，北京。
[8] 欧阳自远，1983，天体化学，地球化学（涂光炽主编），14～82，上海科学技术出版社，上海。
[9] 欧阳自远，1985，来自月球和火星的陨石，自然杂志，8（4），259。
[10] 欧阳自远，1988，天体化学，1～386，科学出版社，北京。
[11] 许靖华等，1982，白垩纪末期生物大批死亡引起的环境变化及其演化意义，长春地质学院学报，(1)，1～14。
[12] 周磊、欧阳自远，1986，白垩纪边界时间与生物灭绝研究，兰州生物与气体地球化学开放实验室年报，1～33。
[13] Allegre，C. J.，鲍道崇译，1989，陨石地球太阳系，106～113，地质出版社，北京。
[14] Alvarez，W. M.，Alvarez，W.，Asar，F.，et al.，1980，Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction，Science，**208** (4448)，1095.
[15] Anders，E.，1971，Meteorites and the early solar system，Ann. Rev. Astron. Astrophys.，**9**，111.
[16] Bohor，B. F. et al.，1987，Shocked quartz in the Cretaceous-Tertiary boundary clays：Evidence for a global distribution，Science，**236**，705.
[17] Cameron，A. G. W.，1963，The origin of atmospheric Xenon，Icarus **1**，314.
[18] Clayton，R. N. et al.，1973，A component of primitive nuclear composition in carbonaceous meteorites，Science，**182**，485
[19] Clayton.，R. N. and Mayeda，1978，Genetic relations between iron and stony meteorites，Earth Planet. Sci Lett.，**40** (3)，458.
[20] Clayton，R. N.，Mayeda，T. K.，1983，Oxygen isotopes in eucrites，shergottites，Hakhlites，and chassignites，Earth Planet. Sci. Lett.，(**62**) 1，1.
[21] Crutzen，P. J.，1987，Acid rain at the K/T boundary，Nature，**330**，109.
[22] Dodd，R. T. Jr.，1978，The composition and origin of large microporphyritic chondrules in the Manych (L-3) chondrite，Earth and Planet. Sci. Lett.，(**39**) 1，52.
[23] Dodd，R. T. Jr.，1981，Meteorites，Cambridge Univ. Press，1～368.
[24] Kyte，F. T. et al.，1988，New evidence on the size and possible effect of a late Pliocene oceanic asteroid impact，Science，**241**，63～65.
[25] Lee，T. et al.，1979，Isotopic anomalies from neutron reactions during explosive carbon burning. Astropys，J.，**232**，854.
[26] Masson，B.，1967，Meteorites，Am. Sci.，**55**，429.
[27] Morgan，J. W. et al.，1978，A "chondritic" eucrite parent body inference from trace elements，Geochim. et Cosmochim. Acta，**42**，27.
[28] Morgan，J. W. and Anders，E.，1980，Chemical composition of Earth，Venus，and Mercury，Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America，**77** (12)，6973.
[29] Sigurdsson，H. et al.，1991，Geochemical constraints on source region of Cretaceous/Tertiary impact glasses. Nature，**353**，839.
[30] Wasserburg，G. J. et al.，1977，Correlated O and Mg isotopic anomalies in Allende inclusions：Ⅱ Magnesium，Geophys. Res. Lett.，**4**，299.
[31] Wasson，J. T.，1974，Meteorites classification and properties，N. Y.，Spriger-Verlag.
[32] Wolbach，W. S. et al.，1985，Cretaceous extinctions：Ehidence for wild fives and search for meteoritic material，Science，**230**，167～170.
[33] Wood，J. A.，1963，Physics and chemistry of meteorites，The Moon，meteorites and comets，337-401，Univ. of Chicago Press，Chicago.
[34] Wood，J.，1979，The B Solar System，Prentice-Hall，Inc.，Englewood Cliffs，N. j.

附 录

一 太阳参数

质量	1.911×10^{30}kg
地球至太阳的平均距离（m）	1.497×10^{11}=1天文单位（AU）
半径（m）	6.960×10^{8}
密度（g/cm³）	1.41（平均），150（地核）
旋转周期	24d，16h（赤道）
旋转速度（km/s）	2.06（赤道）
表面逃逸速度（km/s）	617
表面重力加速度（l m/s²）	273.7（27.9g）
赤道与黄道面交角	7°
扁率	没观察到
发光度（Lo，W）	3.9×10^{26}
单位面积平均发射功率（W/m²）	6.44×10^{7}
太阳常数（在地球轨道的太阳光强度）	（W/m²）135（±2%）
有效表面温度（℃）	5500
成分（原子百分数）	H 93.9%；He 有5.9%，剩余为重元素

二 行星参数

	水星	金星	地球	火星	木星	土星	天王星	海王星	冥王星
半长轴(天文单位)*	0.39	0.72	1.00	1.52	5.20	9.5	19.2	30.1	39.72
偏心率	0.206	0.007	0.017	0.093	0.049	0.054	0.77	1.77	17.2
倾角,对应于黄道(°)	7.0	3.39	0.00	1.85	1.30	2.49	0.77	1.77	250.3
行星轨道周期(地球年,a)	0.241	0.615	1.00	1.88	11.86	29.46	84.01	164.79	250.3
近日点经度(°)	75.90	130.15	101.22	334.22	12.72	91.10	171.53	46.33	223
升度点经度(°)	47.15	75.78	—	48.79	99.44	112.79	73.48	130.68	109.7
行星旋转周期(地球日,d)	58.65	232.01	0.997	1.026	0.415b	0.445	0.718	0.75~1.0	6.4
赤道对轨道面的倾角(°)	7.0	177.4	23.5	23.98	3.08	26.73	97.92	28.8	50(?)
赤道半径(km)	2440	6070	6378	3389	71.540	60.330	26.145	25.000	1500~1800
扁率	0	0	0.003	0.009	0.064	0.10	0.024	0.02(?)	?
质量(地球质量)**	0.056	0.82	1.00	0.108	318	95.1	14.5	17.2	0.002
平均密度(g/cm³)	5.43	5.25	5.50	3.93	1.33	0.71	1.24	1.67	0.4~1.0
有效温度(℃)	430	−29	−20	−33	−149	−179	−213	−218	−220(d)
平均表面温度(℃)	430(d)/−170(n)	460	15~20	−33(d)/−85(n)	无表面	无表面	无表面	无表面	−229(d)/−270(n)
表面压力(atm)	—	90	1.0	0.008	无表面	无表面	无表面	无表面	0.0001~0.05
磁矩(高斯 cm³)	2.4×10^{22}~6.0×10^{22}	$<10^{22}$	7.91×10^{25}	$<2.5\times10^{21}$	1.55×10^{30}	4.7×10^{28}	4.0×10^{27}	?	?
大气组分(wt%)		97%CO_2；3% N_2；H_2O；Ar；CO	78%N_2；21%O_2；1% Ar；CO_2；H_2O	95%CO_2；2.5%N_2；1.5%Ar	81% H_2；19%He	89% H_2；11%He	74% H_2；26% He；CH_4	H_2；He；CH_4	CH_4

d 白天；n 晚上

* 1天文单位（AU）−1.497×10^{1} m

** 地球质量=5.98×10^{24}kg

三 太阳系卫星

名称	半长轴 (km)	偏心率	对应原始赤道的轨道倾角(°)	星体旋转周期 (地球日)	星体轨道周期 (地球日)	半径 (km)	质量 (月球=1)	密度 (g/cm³)
地球								
Moon	384 400	0.055	变化	27.32	267.32	1738	1.00	3.34
火星								
Phobos	9378	0.0015	1.02	0.319	0.319	9.0×10.5×13.5	1.0×10^{-8}	−2.0
Deimos	23 459	0.00005	1.82	1.262	1.262	7.5×6.0×5.0	1.3×10^{-7}	−1.9
木星								
Metis(1979)3/(16)	127 960	0.004(?)	0.000	0.295	0.295	20	?	?
Adrastea(1979)1/(14)	128 980	0.000	0.000	0.297	0.297	12	?	?
Amalthea(15)	161 140	0.003	0.46	0.418	0.418	7.5×85×135	?	?
Thebe(1979)2/(15)	222 330	0.015	0.8	0.675	0.675	35～40	?	?
lo(11)	421 600	0.000	0.03	1.769	1.769	1815	1.21	3.53
Europa(12)	670 900	0.000	0.47	3.551	3.551	1570	0.66	3.03
Ganymede(13)	1 070 000	0.001	0.18	7.155	7.155	2630	2.03	1.93
Cllisto(14)	1 883 000	0.007	0.25	16.689	16.689	2400	1.45	1.79
Leda(113)	11 110 000	0.147	27	?	240	3～8	?	?
Himalia(16)	11 476 000	0.158	28	0.5(?)	250.6	50～60	?	?
Lysithea(110)	11 700 000	0.12	29	?	259.2	7～8	?	?
Elara(17)	11 737 000	0.207	26	?	259.7	12～20	?	?
Anake(12)	21 200 000	0.169	147	?	630(R)	6～8	?	?
Carme(11)	22 600 000	0.207	163	?	692(R)	7～10	?	?
Pasiphae(18)	23 500 000	0.40	147	?	739(R)	6～10	?	?
Sinope(19)	23 600 000	0.275	156	?	759(R)	7～10	?	?
土星								
Atlas(1980S28/S17)	137 670	0.002	0.3	0.602	0.602	20×15×?	?	?
Prometheus(1980S27/S16)	139 400	0.003	0.0	0.613	0.613	70×50×40	?	?
Pandora(1980S26/S15)	141 700	0.004	0.05	0.629	0.629	55×45×35	?	?
Epimetheus(1980S3/S11)	151 422	0.009	0.34	0.694	0.694	70×60×50	?	?
lanus(1980S1/S10)	151 472	0.007	0.14	0.695	0.695	110×90×80	?	?
海王星								
Triton	355 000	0.0(?)	160	5.876(R)	5.876	1600～2640	1.9(?)	?
Nereid	5 562 000	0.75	28	?	359.88	140～300	0.0007(?)	?
冥王星								
Charon	17 000	?	?	6.4(?)	6.4	675～900	0.02(?)	?

R 逆转；月球质量＝7.354×1022kg

四　类地行星大气的同位素丰度比值

比值	太阳	金星	地球	火星
$^{12}C/^{13}C$	0.011	0.012	0.0112	0.0118
$^{14}N/^{15}N$	260	160	280	160
$^{17}O/^{16}O$	?	?	3.71×10^{-4}	3.91×10^{-4}
$^{18}O/^{16}O$	?	20×10^{-3}	2.06×10^{-3}	2.06×10^{-3}
$^{22}Ne/^{20}Ne$	?	?	0.097	0.10
$^{20}Ne/^{36}Ar$	31	0.5	0.6	0.5
$^{36}Ar/^{40}Ar$	?	0.80	3.4×10^{-3}	3.0×10^{-4}
$^{38}Ar/^{40}Ar$	?	0.14	6.4×10^{-4}	6.0×10^{-5}
$^{38}Ar/^{36}Ar$	?	0.18	0.19	0.20
$^{36}Ar/^{12}C$	8.4×10^{-4}	$1\times10^{-5}\sim6\times10^{-5}$	3×10^{-7}	6×10^{-6}
$^{84}Kr/^{36}Ar$	3.0×10^{-4}	0.02	0.04	0.03
$^{129}Xe/^{132}Xe$		—	0.983	2.56
$^{36}Ar/^{132}Xe$			$>3\times10^{3}$	1.3×10^{3}

五　类木行星大气的丰度比值

比值	太阳	木星	土星	海王星	天王星
He/H	0.06	0.05	0.03	0.06	?
C/H	4.7×10^{-4}	0.0011	9.9×10^{-4}	0.0094	0.012
N/O	9.8×10^{-5}	9.8×10^{-5}	2.4×10^{-4}	$<9.8\times10^{-5}$	$<9.8\times10^{-5}$
O/H	6.8×10^{-4}	2.3×10^{-5}	?	?	?
P/H	2.4×10^{-7}	2.4×10^{-7}	7.9×10^{-7}	?	?
D/H	2.58×10^{-5}	3.2×10^{-5}	2.4×10^{-5}	4.8×10^{-5}	?
$^{13}C/^{12}C$	0.011	0.0062	0.011	?	?
$^{14}N/^{15}N$	0.0026	0.0016	?	?	?

六　类地行星挥发物

挥发物	金星	地球	火星
H_2O	1×10^{-7}（大气）	2.6×10^{-4}（海洋）	1×10^{-7}（北极盖） 2.1×10^{-12}（大气） $2\times10^{-6}\sim5\times10^{-6}$（表面）
N	2×10^{-5}（大气）	6.6×10^{-7}（大气） 2.04×10^{-10}（不变） 2.34×10^{-7}（沉积物） 8.90×10^{-5}（总量）	6.2×10^{-10}（大气） 2.4×10^{-8}（表面岩石） 2.4×10^{-8}（总量）
CO_2	9.5×10^{-5}（大气）	4.1×10^{-10}（大气） 1.47×10^{-9}（生命） 4.4×10^{-9}（化石燃料） 2.4×10^{-8}（海洋） 9.2×10^{-6}（沉积物） 3.68×10^{-5}（岩石） 4.60×10—5（总量）	5.55×10^{-8}（大气） 1×10^{-6}（表面吸收） $6\times10^{-6}\sim2\times10^{-5}$（土中） $7\times10^{-6}\sim2.1\times10^{-5}$（总量）

续表六

挥发物	金星	地球	火星
^{20}Ne	1×10^{-9}	9.6×10^{-12}	6.0×10^{-14}
^{36}Ar	2.5×10^{-9}	3.50×10^{-11}	2.1×10^{-14}
^{38}Ar	4.5×10^{-10}	6.7×10^{-12}	4.2×10^{-14}
^{40}Ar	2.7×10^{-8}	1.06×10^{-7}	6.6×10^{-9}
^{84}Kr	4.0×10^{-10}	3.0×10^{-12}	1.9×10^{-14}
^{129}Xe	—	9.0×10^{-14}	1.1×10^{-14}
^{132}Xe	—	3.7×10^{-12}	1.0×10^{-14}

第三章 地球的圈层及组成

第一节 地球的圈层构造及成因

有关地球内部结构方面的认识主要来自地震波纵波和横波的反射和折射研究。其波速与深度的关系表明，地球由若干圈层组成（图3.1）。除了大气圈、水圈及生物圈外，地球从外向内可以分为以下三个圈层：地壳（陆壳和洋壳）、地幔和地核。在100～200km左右的地幔内有一个地震波的低速带，多数学者认为呈部分熔融状态，所以又称为软流圈，是地幔中产生岩浆的主要部位。软流圈以上的地球外层，包括地壳及一部分上地幔（又称岩石圈地幔），称为岩石圈，也叫作板块，是我们关注的对象。

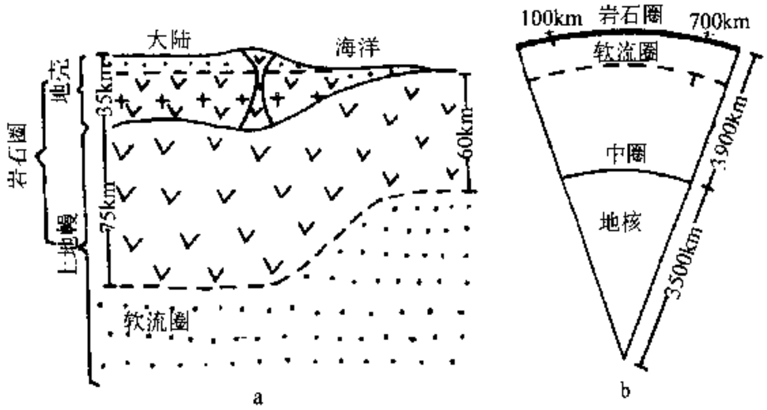


图3.1 地球的圈层构造

地壳以下第一个地震波不连续面称为莫霍面（Moho），是地壳与地幔的分界面。莫霍面的深度在大洋下为10～12km、在大陆下为30～50km。400km和670km处的地震波不连续面是地幔内部的两个主要的不连续面，2 900km深度和5 000km深度的不连续面则分别是地幔-外核及外核-内核的分界面。对于地球内部各不连续面的性质，一直存在着争论。根据已有的研究成果，目前多数研究者趋向于这样的结论：壳、幔、核之间的界面可能主要是化学界面；各壳、幔、核内部的界面可能主要是物理界面。表3.1列出了地球结构的基本概况。

关于地球圈层的成因，一直存在着争论。一些学者（Grossman，1972[29]；Cameerson，1973[18]；Clark et al.，1972[21]）认为地球是由炽热的太阳星云随着其温度下降而使各类组分逐渐凝聚和增生形成的，即地球的分带结构是增生过程中形成的（非均一增生模式）。Ringwood (1979)[47]则认为，地球是在太阳星云的各类组分凝聚以后才开始增生的，以后由于地球内部温度的增高发生熔融引起核、幔、壳的分离而形成分带结构（均一增

生模式)。由于非均一增生模式不易解释部分元素在地球内部的实际分布，因此目前人们已更多地趋向于均一增生模式。

表3.1 地球结构概要*

区域	深度(km)	占总地球质量的比率	占地幔和地壳的比率
大陆地壳	0～50	0.00374	0.00554
海洋地壳	0～10	0.00099	0.00147
上地幔	10～400	0.103	0.153
过渡带	400～650	0.075	0.111
下地幔	650～2890	0.492	0.729
外核	2890～5150	0.308	—
内核	5150～6370	0.017	—

* 引自 Anderson (1993)

第二节 地球各圈层的结构及基本组成

一、大陆地壳的结构和组成

大陆地壳的厚度一般约40～70km，其结构和组成非常复杂。它虽然只占地球总体积的0.4%，却集中了地球中1/2以上的大离子半径亲石元素，保存了从太古宙以来各地质时期的历史记录。

1.陆壳的结构

根据大陆地壳中存在地震波速的不连续面，许多研究者认为，以康拉德面(Conrad)(～15km深度)为界，大陆壳可以明确地划分为上陆壳和下陆壳两大层。上陆壳为花岗闪长岩质，富集大离子亲石元素、生热元素、亲稀土元素及其它不相容元素，具有高的Rb/Sr和$^{87}Sr/^{86}Sr$比值，下陆壳的典型成分为基性麻粒岩，亏损上述元素，特别是生热元素，Rb/Sr和$^{87}Sr/^{86}Sr$比值较低。陆壳的分层是陆壳形成(壳-幔分离)后，进一步分离的结果。德帕奥洛(1981)基于Sm-Nd和Rb-Sr同位素研究计算出陆壳的分层发生在陆壳形成后250Ma。泰勒(1979)根据稀土元素分布形式及Sr同位素资料认为太古宙地壳总成分为安山岩质，与现代陆壳总成分一样，但无分层；上下地壳的分离是由于2500Ma前陆壳发生广泛的部分熔融事件造成的。

80年代大量的岩石圈研究资料表明，陆壳的结构和不均一性远比上述复杂的多。例如原苏联的科拉超深钻取得了重要地质-地球物理信息：(1)与地球物理预测不同，元古宙岩层不是延伸到3～4km，而是延伸至7km，即延伸到预计“花岗岩”层向“玄武岩”层过渡的深度；(2)在7km深处并未进入“玄武岩”层，而是见到了太古宙斜长片麻岩、花岗片麻岩和角闪片麻岩，未见到由玄武岩组成的任何岩层和致密的基性岩体；(3)记录了准确的地热增温率：科拉半岛地盾区在7km深处为50℃，10km处为100℃，即3km以上为每100m增加1℃，3km以下每100m增加2.5℃。另外，最近的地球物理资料也表明康

氏面在许多地方并不存在。在下陆壳中不但发现许多与理论成分不一致的麻粒岩，而且还发现有硅铝质岩石甚至沉积岩层这样一些被认为只存在于上陆壳的物质。下陆壳的成分也是非常不均一的，上下陆壳之间并不存在一个截然的界面，而是复杂的交错和渗透关系。

2. 陆壳的成分

已有许多学者采用各种途径来估算大陆壳的成分，其方法大致可以分为两类：①用细碎屑沉积物代表陆壳的成分；②用地球表面出露的各种火成岩、变质岩和沉积岩的加权平均确定陆壳的成分。

最近，Taylor (1985)[53]系统地研究了地球上陆壳、陆壳整体和下陆壳的成分。他认为对陆壳成分的估计应考虑宇宙化学、热流量及矿物组成等多方面的限制条件，并提出以下估算上陆壳、陆壳整体和下陆壳成分的方法：

1. 首先研究了沉积物（岩）的成分受表生作用、沉积作用和变质作用的影响，提出采用稀土元素、生热元素（K、Th、U）、Rb 和 Sr 等微量元素及上陆壳的矿物组成作为边界条件来估算上陆壳的成分。

2. 对于陆壳整体成分的估算，Taylor 提出了以下边界条件：

（1）必须与由 K、Th 和 U 产生的热流一致。

（2）总体陆壳必须能够通过部分熔融产生花岗闪长质的上陆壳。

（3）自太古宙以后，陆壳增长的物质来源限于岛弧火山作用。

（4）大约75％的陆壳形成于2500Ma 以前，安山质模式组成只占25％，因此陆壳整体成分应相当于75％的太古宙陆壳和25％的太古宙后安山质组分。

3. 下陆壳占总体陆壳的75％。由于取样上的困难，因此是我们对地球内了解最少的区域之一。根据地震波速资料，目前多数研究者认为下陆壳为麻粒岩相岩石。但不同的研究者给出的下陆壳成分差别很大，有的甚至酸性程度与上陆壳相近；其组成加上花岗闪长质的上陆壳所得到的 K、U 和 Th 丰度过高也与热流值不符。因此 Taylor[53]提出用陆壳整体成分减去上陆壳的方法来估算下陆壳的成分。

表3.2列出了 Taylor 估算的上陆壳、总体陆壳和下陆壳的化学成分。

表3.2　上陆壳、下陆壳和陆壳整体的化学成分

化学成分	上陆壳	下陆壳	陆壳整体	化学成分	上陆壳	下陆壳	陆壳整体
SiO_2（％）	66.0	54.4	57.3	Nb	25	6	11
TiO_2	0.5	1.0	0.9	Mo	1.5	0.8	1.0
Al_2O_3	15.2	16.1	15.9	Pd（$\times10^{-9}$）	0.5	1	1.0
FeO	4.5	10.6	9.1	Ag	50	90	80
MgO	2.2	6.3	5.3	Cd	98	98	98
CaO	4.2	8.5	7.4	In	50	50	50
Na_2O	3.9	2.8	3.1	Sn（$\times10^{-6}$）	5.5	1.5	2.5
K_2O	3.4	0.34	1.1	Sb	0.2	0.2	0.2
Li（$\times10^{-6}$）	20	11	13	Cs	3.7	0.1	1.0
Be	3	1.0	1.5	Ba	550	150	250

续表3.2

化学成分	上陆壳	下陆壳	陆壳整体	化学成分	上陆壳	下陆壳	陆壳整体
B	15	8.3	10	La	30	11	16
Na (%)	2.89	2.08	2.3	Ce	64	23	33
Mg	1.33	3.80	3.2	Pr	7.1	2.8	3.9
Al		8.04	8.52	Nd	26	12.7	16
Si	30.89	25.42	26.77	Sm	4.5	3.17	3.5
K	2.80	0.28	0.91	Eu	0.88	1.17	1.1
Ca	3.00	6.07	5.29	Gd	3.8	3.13	3.3
Sc ($\times10^{-6}$)	11	36	30	Tb	0.64	0.59	0.60
Ti	3000	6000	5400	Dy	3.5	3.6	3.7
V	60	285	230	Ho	0.80	0.77	0.78
Cr	35	235	185	Er	2.3	2.2	2.2
Mn	600	1670	1400	Tm	0.33	0.32	0.32
Fe (%)	3.50	8.24	7.07	Yb	2.22	2.2	2.2
Co	10	35	29	Lu	0.32	0.29	0.3
Ni	20	135	105	Hf	5.8	2.1	3.0
Cu	25	90	75	Ta	2.2	0.6	1.0
Zn	71	83	80	W		2.0	0.7
Ga	17	18	18	Re ($\times10^{-9}$)	0.5	0.5	0.5
Ge	1.6	1.6	1.6	Ir		0.02	0.13
As	1.5	0.8	1.0	Au	1.8	3.4	3.0
Se	0.05	0.05	0.05	Tl		750	230
Rb	112	5.3	32	Pb ($\times10^{-6}$)	20	4.0	8.0
Sr	350	230	260	Bi ($\times10^{-9}$)	127	38	60
Y	22	19	20	Th ($\times10^{-6}$)	10.7	1.06	3.5
Zr	190	70	100	U	2.8	0.28	0.91

二、大洋地壳的结构和组成

1. 大洋地壳的结构

对大洋地壳的研究是通过海洋钻探、洋底取样，对海洋玄武岩、海洋沉积物及地球物理研究来进行的。与陆壳相比，洋壳很薄，其厚度仅为0～10km。一般认为，它是由玄武岩层加上不厚的(1～2km)上覆海洋沉积层构成的，其总成分相当于苦橄质玄武岩。目前，大多数研究者都接受下列大洋岩石圈剖面（自上而下）：海洋沉积物→洋底玄武岩→席状岩墙带→辉长岩及超镁铁堆积岩→上地幔顶部变形橄榄岩；认为莫霍面是基性岩洋壳与上地幔橄榄岩之间的化学界面。这一模型与大量的观测结果是一致的。然而，现有的资料还不能完全排除莫霍面是蛇纹岩-橄榄岩相转变分界面的可能性，也就是说，地震学所定义的一部分下地壳实际上可能是蛇纹石化的上地幔橄榄岩。

2. 大洋地壳的组成

洋底玄武岩（大洋中脊玄武岩）是洋壳的主要组成部分。它是一种在全球范围内成分

比较均一的玄武岩；其低的K_2O、TiO_2、LREE及其他不相容元素，特别是低Rb/Sr比值和$^{87}Sr/^{86}Sr$初始值表明它们来源于“亏损型”的地幔地球化学储源。

此外，构成洋壳的还有洋岛玄武岩，分布于大洋板块内部的洋岛中。其岩性为一套富轻稀土及不相容元素、碱度较高的碱性玄武岩与拉斑玄武岩组合。目前，多数研究者认为其来源于“未亏损”型或“富集型”的地球化学储源。

表3.3所列数据即为Taylor等（1985）[53]提供的大洋玄武岩平均成分。

表3.3　大洋地壳的平均成分

化学成分	%	标准矿物成分（Norm）	%
SiO_2	49.5	钾长石（Or）	0.89
TiO_2	1.5	钠长石（Ab）	23.7
Al_2O_3	16.0	钙长石（An）	30.7
FeO	10.5	透辉石（Di）	21.0
MgO	7.7	紫苏辉石（Hy）	5.9
CaO	11.3	橄榄石（Ol）	14.6
Na_2O	2.8	钛铁矿（Il）	2.6
K_2O	0.15		
Σ	99.5		

Li	1.0×10^{-5}	Cu	8.6×10^{-5}	In	7.2×10^{-8}	Tm	5.4×10^{-7}
Be	1.5×10^{-7}	Zn	8.5×10^{-5}	Sn	1.4×10^{-6}	Yb	5.1×10^{-6}
B	4.0×10^{-6}	Ga	1.7×10^{-5}	Sb	1.7×10^{-8}	Lu	5.6×10^{-7}
Na	2.08%	Ge	1.5×10^{-6}	Te	3.0×10^{-9}	Hf	2.5×10^{-6}
Mg	4.64%	As	1.0×10^{-6}	Cs	3.0×10^{-8}	Ta	0.3×10^{-7}
Al	8.47%	Se	1.6×10^{-7}	Ba	2.5×10^{-5}	W	5.0×10^{-10}
Si	23.1%	Rb	2.2×10^{-6}	La	3.7×10^{-6}	Re	9.0×10^{-10}
K	1.25×10^{-3}	Sr	1.3×10^{-4}	Ce	1.15×10^{-5}	Os	$<4.0\times10^{-12}$
Ca	8.08%	Y	3.2×10^{-5}	Pr	1.8×10^{-6}	Ir	2.0×10^{-11}
Sc	3.8×10^{-5}	Zr	8.0×10^{-5}	Nd	1.0×10^{-5}	Pt	2.3×10^{-9}
Ti	0.9%	Nb	2.2×10^{-6}	Sm	3.3×10^{-6}	Au	2.3×10^{-10}
V	2.5×10^{-4}	Mo	1.0×10^{-6}	Eu	1.3×10^{-6}	Hg	2.0×10^{-8}
Cr	2.7×10^{-4}	Ru	1.0×10^{-9}	Gd	4.6×10^{-6}	Tl	1.2×10^{-8}
Mn	1.0×10^{-3}	Rh	2.0×10^{-10}	Tb	8.7×10^{-7}	Pb	8.0×10^{-7}
Fe	8.16%	Pd	$<2.0\times10^{-10}$	Dy	5.7×10^{-6}	Bi	7.0×10^{-9}
Co	4.7×10^{-5}	Ag	2.6×10^{-8}	Ho	1.3×10^{-6}	Th	2.2×10^{-7}
Ni	1.35×10^{-4}	Cd	1.3×10^{-7}	Er	3.7×10^{-6}	U	1.0×10^{-7}

三、地幔的结构和组成

1.地幔的结构

现代地球物理研究表明，地幔存在着垂向和横向上的不均一性。近年来，对不均一性的分布、性质以及地表地质构造与不均一性的关系等方面的资料做了修正：古老地台区的地幔顶部波速大，达8.2～8.3km/s；年轻地台地幔顶部的波速为7.9～8.1km/s；在现

代和最新造山带，地幔顶部的波速接近8km/s。地震和大地电磁研究已发现软流层的分布极不均一，而且软流层并不是全球性的。在最稳定的地区，如结晶地盾之下可能不存在，在古地台之下软流层表现很弱，但在现代裂谷和造山带内表现清楚且厚度大。

（1）橄榄岩地幔岩模型

该模型是由 Ringwood（1962）[44]首先提出的。他认为地幔由橄榄岩组成的主要证据如下：①根据实验测定的橄榄岩的平均零压密度比较接近由地球物理资料推算得到上地幔密度；②高温高压实验所得到的辉长岩-榴辉岩相转变线与莫霍面深度不吻合；③幔源超镁铁质岩包体中橄榄岩的数量大大超过榴辉岩。Ringwood（1975）[45]提出可以用模式橄榄岩（Pyrolite）代表整个地幔的成分，并根据高温高压实验成果提出了一个完整的橄榄岩相转变系列以解释地幔中各主要地震波不连续面的性质，即将地幔划分为三个带，各带之间均为等化学的相转变关系：①上地幔（从莫霍面到350km 深度）由橄榄石→斜方辉石→单斜辉石→石榴子石组成。在上地幔最上部的橄榄岩是熔出玄武岩浆的难熔残余，主要为方辉橄榄岩和纯橄岩。②过渡带（从350～900km 深度）内 Pyrolite 的矿物发生了相转变，伴随着密度的改变，引起地震波的不连续。350～400km 深处的地震波不连续面与橄榄石→β相（类尖晶石结构）、辉石→石榴子石复杂固熔体的相转变带对应。670km 深处的地震波不连续面则与辉石、橄榄石转变为钛铁矿结构和钙钛矿结构的相变带吻合。③下地幔（900～2700km）是结构极为紧密的 Mg、Fe 硅酸盐矿物组合（如钙钛矿结构等）。

上述地幔橄榄岩模型已被许多研究者接受，在此基础上，一些研究者（Wasserburg et al.，1979[56]；Depaolo，1983）[23]根据幔源火山岩，特别是大洋中脊玄武岩、洋岛玄武岩和大陆溢流玄武岩的 Sr、Nd 同位素研究及主要元素和微量元素地球化学研究，结合地球物理及板块运动几何学，提出了双层地幔地球化学模型，认为地幔是由亏损了大离子亲石元素（LIL）和不相容微量元素的上地幔和相对不亏损、接近于原始地幔成分的下地幔两部分组成的。上、下地幔的分界面与670km 深处的地震波不连续面一致。Depaolo（1983）[23]根据同位素研究认为，约有25%的地幔物质（即上地幔）受到地壳分离的影响而亏损。

（2）榴辉岩-橄榄岩互层地幔模型

Anderson（1979，1982）[7,8]根据地震波速和密度计算发现，在220～670km 深度之间橄榄岩地幔岩的 V_P、V_S 计算值与实际的地震波 V_P、V_S 不一致（分别高4%～5%和3%～7%），而橄榄榴辉岩（Piclogite，由44%Cpx、37%Ga、16%Ol、3%Opx）的 V_P、V_S 计算值却与实测值一致；而且橄榄岩地幔岩的相转变所造成的密度和波速变化与400km 及670km 处两个地震波不连续面的实际变化不吻合。因此他提出了一个新的地幔模型——榴辉岩橄榄岩互层模型，即把地幔自上面下划分为三层：“富集”的橄榄岩上地幔（从莫霍面到220km 深度）、“亏损”的橄榄榴辉岩组成的“过渡带”（从220km 到670km）及“亏损”橄榄岩下地幔（670km 以下）。

图3.2给出了橄榄岩和榴辉岩-橄榄岩互层两种地幔模型的对比图解。

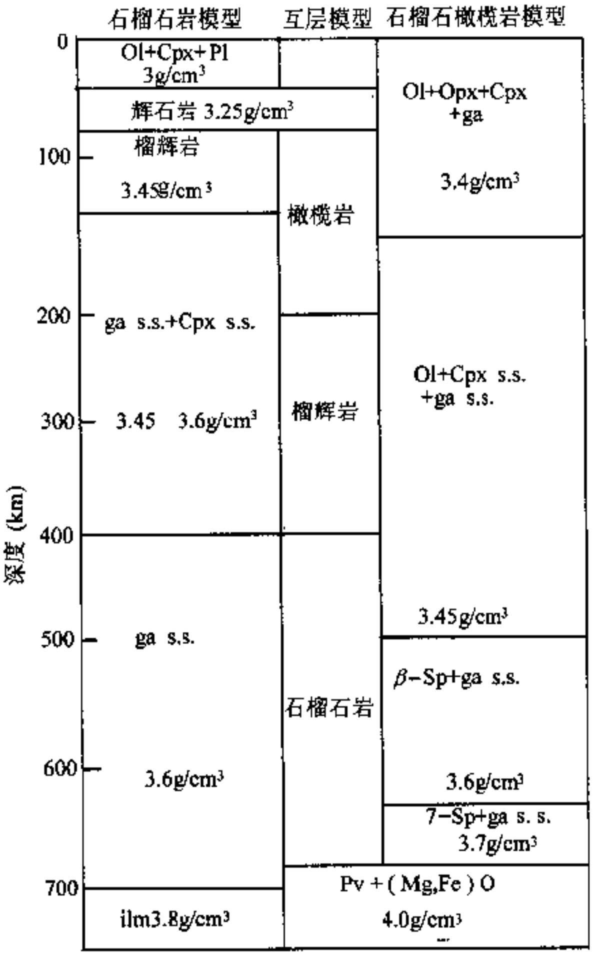


图3.2 橄榄岩和榴辉岩-橄榄岩互层两种地幔模型的对比图解

Ol 橄榄石；Cpx 单斜辉石；Pl 斜长石；Opx 斜方辉石；ga 石榴石；

Sp 尖晶石；ilm 钛铁矿；Pv 钙钛矿；s. s 固溶体

2. 地幔的成分

(1) 上地幔和下地幔的成分

上地幔的成分可以通过来自上地幔的包体研究获得。使用该方法需要注意以下问题：①来自地幔的包体只限于200km 以上；②地幔包体往往具有残余或亏损的特征，表明它们可能经历了复杂的历史；③大多数地幔包体产于大陆壳下面的上地幔。已有的对地幔包体的研究表明，上地幔的主要元素组成是相当一致的（表3.3）。然而，由于存在着部分熔融作用、地幔交代作用及地壳混染等作用，因此试图通过地幔包体获得整个上地幔的微量元素丰度却非常困难。

下地幔占地球总质量的50%，但对它的成分却难以直接进行研究。已有的下地幔成分资料都是根据地震波数据推断的。最直接的方法是把各种硅酸盐和氧化物在冲击高压下的密度与地震波所确定的下地幔密度进行对比。Anderson (1977)[3]及 Watt 和 Ahrens (1982)[57]都认为下地幔的 SiO_2 含量更接近球粒陨石而不是地幔岩的含量。另一种方法是

假设下地幔绝热且成分均匀，将地震波资料外推至零压（Anderson 和 Jordan，1970[5]；Anderson 等，1971[10]；Butler 和 Anderson，1978[17]），然后用状态方程计算下地幔在零压的密度、剪切模量、体积模量和纵横波速度并与各种可能矿物和成分所推断或测量的数值进行对比。Butler 和 Anderson (1978)[17]认为，纯钙钛矿结构的 $MgSiO_3$与下地幔的地震波资料相符，由于钙钛矿模量和下地幔温度的不确定性，(Mg，Fe) SiO_3的成分有一定变化。还有一种方法是利用各种低压矿物组合（如钙钛矿和镁方铁矿）物理性质的测定值或推断值来外推到下地幔的条件。Gaffney 和 Anderson (1973)[27]及 Burdick 和 Anderson (1975)[16]得出，下地幔比上地幔富含橄榄石的岩石更富 SiO_2。总的说来，目前对地震波速和相转变研究提出的主要争论是上地幔与下地幔的组成是否存在着差异。例如，Liu (1979)[35]认为670km 深处的不连续面极窄（±4km），因此可能是化学边界。Spohn 等 (1982) 通过地球内的热传导研究则认为地球内存在着整个地幔范围的对流，因此上地幔和下地幔应具有相同的组成。

（2）原始地幔的成分

原始地幔是指地球增生及核幔分离后，但还没有分离出地壳时的地幔。原始地幔的成分是研究地球成因及岩石圈演化的基础，因此许多研究者（Jagoutz et al.，1979[33]；Anderson，1983[9]；Sun，1982[50]；Wank et al.，1984[55]；Taylor et al.，1985[53]）进行了详细的研究。其研究基本上都是建立在以下假定基础上的：①金属与硅酸盐相在行星初期阶段即已分离，其增生过程中只存在着局部平衡；②挥发性元素（如 K、Rb）相对于难熔元素（如 U、Sr）的亏损发生于地球增生以前；③在行星初期阶段不会发生难熔元素之间的分异作用，因此地球整体的 Sm/Nd 比值与球粒陨石相同；④亲铜元素主要进入硫化物相。

Jagoutz (1979)[33]通过大量来自地幔的尖晶石二辉橄榄岩包体研究后发现有5个样品没有明显亏损 Ca 和 Al，即它们具有原始地幔的成分特征，其中美国亚利桑那州 San Carlos 的样品 (SC1) 具有 C1 型球粒陨石的难熔亲石微量元素和 Nd 同位素比值。他利用该样品的成分与 Wedepohl (1981)[58]的平均地壳成分进行混合计算得到了原始地幔中57个元素的丰度。

Anderson (1983)[9]利用球粒陨石中难熔亲石元素比值作为约束条件计算出原始地幔相当于以下5种岩石的混合物：超镁铁质岩（32.6%），平均地壳岩石（0.56%），洋中脊玄武岩（6.7%），金伯利岩（0.11%），斜方辉石岩（59.8%）。虽然其 Cr 的结果偏低及 Yb/Sc 比值偏高，但有趣的是所计算的地壳比例与实际地壳比例（0.59%）很相近，且洋中脊玄武岩的比例也与40亿年来产生和消减的大洋玄武岩总质量相当吻合（假定太古宙时就有板块，其速率为20km^3/a，William and Von Herzen，1974[59]）。

Sun (1982)[50]根据太古宙橄榄科马提岩及现代 Mg 值大于0.65的洋中脊玄武岩 TiO_2 和 Yb 与 MgO 之间呈负的线性关系以及大多数未亏损地幔岩包体的 MgO＝38%确定了原始地幔中的 TiO_2含量。然后用样品中元素与 TiO_2的比值估算地幔中的难熔亲石元素，对于易挥发元素（如 K、Rb、Tl 等）和亲铁元素（如 Ni、Co 等）则用具有原始地幔特征 的地幔岩包体的元素比值进行估算。

Taylor (1985)[53]提出以下方法来获得原始地幔的元素丰度：①根据地幔的密度和地

震资料确定原始地幔的 FeO 含量为8.0%。②难熔主要元素 Si、Ti、Al、Mg、Ca 之间应具有 CI 球粒陨石的比值；③根据地核与地幔的质量比，原始地幔的亲石微量元素丰度是 CI 球粒陨石的1.5倍；④挥发性元素采用通过各种途径研究（如 Nd 同位素研究等）获得的其与难熔亲石元素之间的比值进行估算。对于亲铜元素和亲铁元素则分别引自 Jagoutz 等（1979）[33]和 Chou（1978）[20]等的研究成果。

表3.4列出了部分研究者确定的原始地幔元素丰度值。

表3.4 原始地幔元素丰度

元素	Taylor (1985)	Anderson (1982)	Wank 等 (1984)	元素	Taylor (1985)	Anderson (1982)	Wank 等 (1984)
SiO_2 (%)	49.9	49.3	57.3	Ru	4.3	—	—
TiO_2	0.16	0.21	0.9	Rh	1.7	—	—
Al_2O_3	3.64	3.93	15.9	Pd ($\times 10^{-5}$)	3.9	—	—
FeO	8.0	7.86	9.1	Ag	19	3	2.51
MgO	35.1	34.97	5.3	Cd	40	20	25.5
CaO	2.89	3.17	7.4	In	18	6	18.1
Na_2O	0.34	0.27	3.1	Sn ($\times 10^{-6}$)	<1	0.60	—
K_2O	0.02	0.018	1.1	Sb	25	—	4.5
Li ($\times 10^{-6}$)	0.83	2.1	2.07	Te ($\times 10^{-9}$)	22	—	19.9
Be	0.06	—	—	Cs	13	20	1.44
B	0.6	—	—	Ba ($\times 10^{-6}$)	5.1	5.22	2.40
Na (%)	0.25	0.204	0.2745	La ($\times 10^{-9}$)	551	570	350
Mg	21.2	21.1	22.22	Ce	1436	1400	1410
Al	1.93	2.08	2.17	Pr	206	—	—
Si	23.3	23.0	21.31	Nd	1067	1020	1280
K	0.018	0.0151	0.0127	Sm	347	320	490
Ca	2.07	2.27	2.50	Eu	131	130	180
Sc ($\times 10^{-6}$)	13	15	16.9	Gd	459	—	690
Ti	960	1260	1320	Tb	87	90	120
V	128	77	81.3	Dy	572	—	730
Cr	3000	2342	3010	Ho	128	—	170
Mn	1000	1016	1016	Er	374	—	440
Fe (%)	6.22	6.11	5.86	Tm	54	—	—
Co	100	101	105	Yb	372	320	470
Ni	2000	1961	2108	Lu	57	60	71
Cu	28	29	28.2	Hf ($\times 10^{-6}$)	0.27	0.33	0.26
Zn	50	37	48	Ta	0.04	0.04	0.0126
Ga	3	4	3.7	W ($\times 10^{-9}$)	16	12	16.4
Ge	1.2	1.13	1.31	Re ($\times 10^{-9}$)	0.25	0.21	0.23
As	0.10	0.02	0.14	Os	3.8	2.90	3.1
Se ($\times 10^{-9}$)	41	—	12.16	Ir	3.2	2.97	2.8
Br	—	—	4.6	Pt	8.7	—	—
Rb	0.55	0.39	276	Au	1.3	0.50	0.50
Sr	17.8	16.2	26.0	Tl	6	0.01	—
Y		3.4	3.26	Pb ($\times 10^{-6}$)	120	120	—
Zr		8.5	13	Bi ($\times 10^{-9}$)	10	3.3	—
Nb	0.56	0.97	—	Th	64	76.56	—
Mo ($\times 10^{-9}$)	59	—	—	U	18	19.6	22.2

3. 地核的成分

根据宇宙化学资料，地球整体的非挥发性元素比值与太阳和球粒陨石相似，而地幔与其相比铁明显较低，因此地核中应集中较多的铁。由地球物理测得的地核性质与铁的性质非常相似也证实了这一认识（表3.5）。

表3.5 铁与地核的性质

性质	单位	铁的性质	外核	内核
密度（ρ_0）	g/cm^3	7.02 （1810K下的液体） 8.35	6.6～6.73	7.6
热膨胀系数（α）	K^{-1}	1.19×10^{-4}（液体）	10～5	—
体积模量（K_0）	Mbar	1.4 0.85（液体） 1.95（ε）	1.2～1.4	—
体积速度（$V_{\phi0}$）	km/s	3.80	4.3～4.6	—
Gruneisen 比（γ）	—	2.2～2.4	1.7	1.6
电阻率（σ）	μΩ·cm	140	100～160	—
热传导率（K）	erg/（cm·s·K）	3.22×10^6	4×10^6	—
剪切粘滞系数（ν）	P	3×10^{-3}（中等压力下的液体）	8×10^{-3}	—

然而，在外核的压力条件下，纯铁的熔点高于外核的温度，而实际上外核是液体状态；另外，纯铁的纵波速度也稍低于地核。因此，许多研究者认为地核中存在一些能使铁的熔点降低和使波速增加的杂质元素，如氢、氦、碳、氮、硅、镁、氧和硫。例如，Anderson（1977）[3]根据冲击波实验结果认为，含6%～12%的硫可以解释地核的密度，同时硫也可使铁的熔点降低。这一模型存在的问题是硫是挥发性元素，一般在地球吸积时就损耗了，很难证明地核中是否存在足够数量的硫。Goto 等（1982）[28]计算出 Fe_2O_3的高压相的零压密度（ρ_0）和零压声速（C_0）值分别为6.22/cm³和6.7km/s，这个数值与 Butler 和 Anderson[17]对外核所计算得到的值为6.6±0.15g/cm³和4.35±0.35km/s 很相近。富氧铁核假说的一个明显问题是，在低压低温条件下，氧在熔融铁中的溶解度很有限。但是 Anderson 认为在高温高压条件下，熔融铁能够溶解大量的氧。如在2 400℃时，熔融铁中的 FeO 为40%[42]。Ringwood（1966）[48]认为，氢、氦、碳、氧和氮与铁只能形成填隙固溶体，并不降低密度，因此他赞成硅为地核的轻元素。Balchan 和 Cowan（1966）[11]通过冲击实验获得含14%～20%（重量）硅的铁硅合金的 ρ_0和 C_0分别为7.02～7.25/cm³和5.4±0.1km/s（20%硅），与地核的值很相近。

第三节 地幔的化学不均一性

地幔内物质组成的不均一性最初是由地震波的横向不均一性认识到的。随后在80年

代岩石圈计划实施以来，越来越多的研究资料（特别是地幔地球化学方面的研究）使人们对地幔的化学不均一性有了更清楚的认识。

一、研究方法

虽然来自地幔的橄榄岩包体或阿尔卑斯橄榄岩样品提供了解地幔组成的最直接的途径，但是由于地幔橄榄岩的数量和分布有限，因此有关地幔化学不均一性的资料主要是通过研究幔源火山岩（或侵入体）获得的。

1.微量元素比值和同位素比值法

对于熔体中两种元素（或同位素）的比值与源区岩石中元素（或同位素）比值的关系，可以用分批部分熔融模型导出。首先设有两种元素（用上标1和2表示），将 Shaw（1970）的方程：

$$\frac{C_1}{C_0}=\frac{1}{D_0+F(1-P)} \tag{3.1}$$

联立可得：

$$\frac{C_1^1}{C_1^2}=\frac{D_2^0+F(1-P^2)}{D_1^0+F(1-P^1)}\cdot\frac{C_0^1}{C_0^2} \tag{3.2}$$

由上式可看出，当 D_1^0、D_2^0、P^1、P^2相对于部分熔融程度 F 可以忽略时，也即 F 值远远大于 D_1 和 P_1 时，熔体中两种元素的比值约等于源岩中的元素比值。以上熔体与源岩元素比值之间关系的表达式也可写成如下形式（Minister（1979）[40]和 Allegre，1987[2]）：

$$\frac{C^1}{C^2}=\left[D_2^0-D_1^0\left(\frac{1-P^2}{1-P^1}\right)\right]\frac{C^1}{C_0^2}+\frac{C_0^1}{C_0^2}\left(\frac{1-P^2}{1-P^1}\right) \tag{3.3}$$

如果上式中分配系数 D_1^0、D_2^0和 P^1、P^2为常数，则 C_1/C_2与 C_1为

直线关系，直线的斜率：

$$A=\frac{1}{C_0^2}\left[D_2^0-D_1^0\left(\frac{1-P^2}{1-P^1}\right)\right] \tag{3.4}$$

截距为：

$$B=\frac{C_0^1}{C_0^2}\left(\frac{1-P^2}{1-P^1}\right) \tag{3.5}$$

由（3.3）式可以看出，如斜率 $A=0$，则熔体中两种元素的比值 C_1/C_2为一常数且与部分熔融程度无关。此时有以下两种情况：

①当 $D_1^0\approx D_2^0\approx 0$和 $P^1\approx P^2\approx 0$时，显然有：

$$\frac{C^1}{C^2}=\frac{C_0^1}{C_0^2} \tag{3.6}$$

即两种元素都是强不相容元素时（$D_1^0\approx D_2^0\approx 0$），熔体中元素的比值等于源岩的比值[32]。

②斜率 $A=0$的另一种情况是：

$$\frac{D_2^0}{D_1^0}=\frac{1-P^2}{1-P^1} \tag{3.7}$$

因为 $A=0$，所以式（3.3）与式（3.7）结合有：

$$\frac{C^1}{C^2}=\frac{D_2^0}{D_1^0}\cdot\frac{C_0^1}{C_0^2} \tag{3.8}$$

有以下两种情况可以满足（3.7）式：

a. $D_1^0=D_2^0$和 $P^1=P^2$

b. $D_1^0>D_2^0$和 $P^1<P^2$

在第一种情况下，熔体中两种元素的比值与源岩的元素比值相等，如同位素比值和一些具有几乎相等半径的元素对（Zr-Hf、Nb-Ta、Y-Ho 等）能够满足以上条件。第二种情况由于 $D_1^0\neq D_2^0$，所以熔体中两种元素的比值不能反映源区元素的丰度特征。

2. 元素丰度模式法

元素丰度模式法是一种图解分析法，其基本原理类似于用球粒陨石标准化的稀土元素模式图。由于图中的元素按不相容程度依次排列，部分熔融作用和结晶分异作用通常只造成丰度曲线的倾斜度变化。如果模式图中出现个别元素的峰或谷，则表明火山岩源区具有富集或亏损该元素的特征。与此类似，其源区富集或亏损程度亦可用类似于研究 Ce 或 Eu 异常的方法进行研究。

3. 干扰因素的识别

通过玄武岩类岩石研究源区的化学不均一性时往往会遇到一些干扰因素的影响问题，如岩浆上升过程中是否遭受到地壳物质的混染、两种岩浆的混合、硫化物熔体的分凝作用及成岩后的变质或流体交代作用等，因此研究中首先必须对上述干扰因素及其影响程度进行判别和处理。

（1）地壳物质混染的识别

对玄武岩在岩浆过程中遭受地壳物质混染程度的判别，可以根据地壳中的富集元素 Si、Rb、Ba、Th、LREE 及同位素比值如$^{206}Pb/^{204}Pb$、$^{207}Pb/^{204}Pb$、$^{208}Pb/^{204}Pb$、$^{87}Sr/^{86}Sr$、$^{143}Nd/^{144}Nd$等进行研究。由于同位素比值不受部分熔融程度和结晶分异作用的影响，因此单纯的岩浆过程应使同位素比值保持常数，而当岩浆中加入地壳物质时才使同位素比值发生变化，同时还与 SiO_2、Rb、Ba、K、Tb 等呈线性正相关。Piccrillo 等（1989）[43]对巴西南部 Parana 溢流玄武岩所进行的研究就是应用该方法的成功例子之一（图3.3）。

除了上述一些元素外，Marsh（1989）[37]提出了另一些能够判别地壳混染的元素。他根据强烈分异的玄武岩和平均大陆地壳的元素丰度模式图得出一些元素在结晶分异和地壳物质混染双重作用下具有以下基本特征：

①两种作用都造成玄武岩中含量增加的元素有：K、Rb、Th、LREE、Ba、Zr、Nb 等。

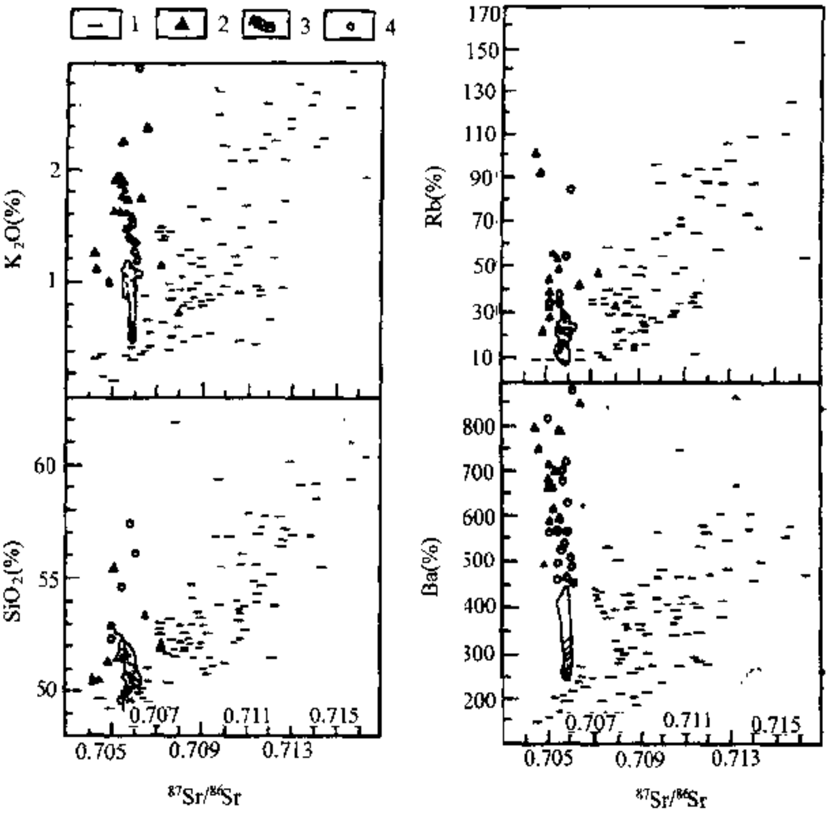


图3.3 地壳混染图解

1 Pavana 南部低钛玄武岩；2 Pavana 南部高钛玄武岩；
3 Pavana 北部低钛玄武岩；4 Pavana 北部高钛玄武岩

②两种作用都造成玄武岩中含量降低的元素有：Cr、Ni、Mg、Ca 等。

③在结晶分异作用下造成富集，地壳混染作用造成玄武岩中含量降低的元素有：Ti、V、Fe、(P)。由于 Ti、V、Fe、(P) 在变质或流体交代作用下相对不活动，因此在识别地壳混染更可靠。

(2) 地幔混合与岩浆混合的识别

例如，Hart (1985) 在研究美国西部的高铝橄榄拉斑玄武岩和蛇河橄榄拉斑玄武岩时发现它们的$^{87}Sr/^{86}Sr$、$^{143}Nd/^{144}Nd$ 与 SiO_2、K_2O、TiO_2、Rb/Sr、Sm/Nd 的关系证明$^{87}Sr/^{86}Sr$、$^{143}Nd/^{144}Nd$ 的变化与地壳物质的混染无关。但是在$^{87}Sr/^{86}Sr$-$^{143}Nd/^{144}Nd$ 的关系图解（图3.4）中分别用以下两组数据得到两条双曲线：①富集型源区的玄武岩中 $Sr=2.93\times10^{-4}$，$Nd=1.8\times10^{-5}$；亏损型源区的玄武岩中 $Sr=1.66\times10^{-4}$，$Nd=4.3\times10^{-6}$。②富集型源区的玄武岩中 $Sr=7.5\times10^{-5}$，$Nd=3\times10^{-6}$；亏损型源区的玄武岩中 $Sr=2.5\times10^{-5}$，$Nd=7.5\times10^{-7}$。可以看出这些玄武岩样品基本上都落在地幔混合线上，因而证明它们是来自富集型和亏损型地幔不同程度混合后部分熔融作用的产物。

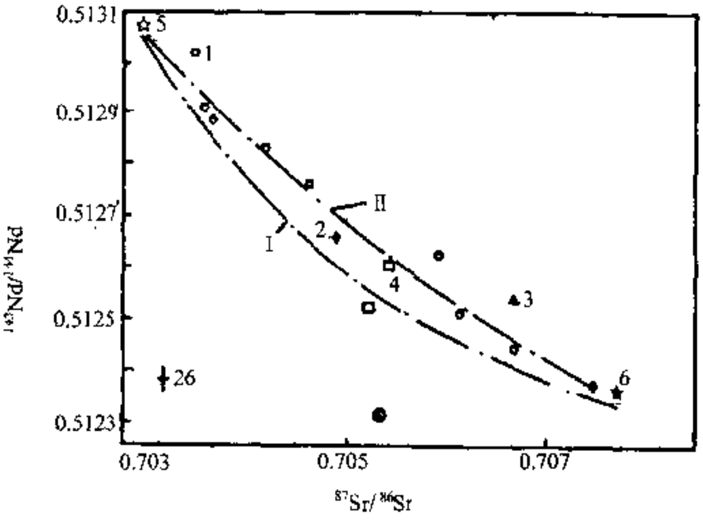


图3.4　$^{87}Sr/^{86}Sr$-$^{143}Nd/^{144}Nd$ 的关系图解

1 低钾高铝橄榄拉斑玄武岩（HAOT）；2 蛇河橄榄拉斑玄武岩（SROT）；3 低钾高钛玄武岩；4 低钾低钛玄武岩。其中亏损地幔端员；5和富集地幔端员；6 的$^{87}Sr/^{86}Sr$ 分别为 0.7030 和 0.70775 及$^{143}Nd/^{144}Nd$ 分别为 0.51305 和 0.51233。曲线Ⅰ是根据 HAOT 和 SROT 中 Sr 和 Nd 含量（$Sr=1.66\times10^{-4}$，$Nd=4.3\times10^{-6}$）计算获得的；曲线Ⅱ是共用 HAOT 和 SROT 样品数据采用批式部分熔融模型计算获得的源区 Sr 和 Nd 含量（$Sr=2.5\times10^{-5}$，$Nd=7.5\times10^{-7}$）而得到的混合曲线

（3）硫化物熔体分凝作用的识别

许多基性侵入体常常伴生有岩浆金属硫化物矿床，这表明岩浆过程存在着硫化物熔体分凝作用。现代某些洋中脊玄武岩浆喷发时含有饱和硫（McGoldrick，1979）也证实了这一点。因此，在研究地幔中的亲硫元素时必须考虑硫的影响。

然而，直接确定玄武岩在岩浆过程是否曾发生硫的过饱和却有一定的困难，因为火山岩在喷发时大部分硫会在减压时逸散。另外，以硫化物等形式存在于岩石中的硫也易于在变质或流体交代作用下迁移。这也许是目前研究上地幔的化学不均一性时多局限于亲石元素的原因之一。最近，Barnes（1990）[12]根据铂族元素在硫化物熔体中具有比 Ni 和 Co 高得多的分配系数，认为硫化物的分凝作用会强烈地影响 Ni 和 Cu 与铂族元素的比值。因此他提出采用岩石中 Ni/Pd-Cu/Ir 等

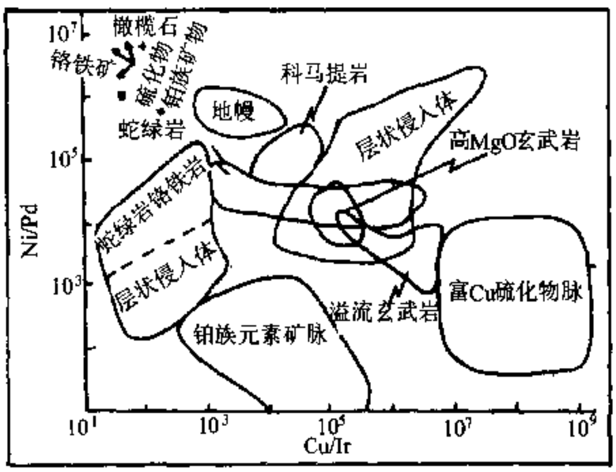


图3.5　火山岩的 Ni/Pd-Cu/Ir 图解

比值图（图3.5）来识别岩浆作用过程是否存在硫化物熔体的分凝作用。对许多地区的基性、超基性岩的研究结果也证明这种方法可明显地区分开橄榄石和铬铁矿与硫化物熔体的分凝趋势。

（4）变质或流体交代作用

在研究地球早期地幔的物质组成时，往往只能得到变质的基性、超基性岩样品。目前，大多是采用高场强元素，如 Ti、P、Nb、Ta、Zr、Hf 等不活动元素来研究区域上地幔的化学不均一性的。不过，在不同级别的变质作用或不同成分的流体作用下，元素的活动性均有一定的差异。因此，为了尽可能获得更多的地幔物质组成资料，实际研究中应对元素的活动性进行判别，其方法是用高场强元素与低场强元素的关系进行辨别，即它们之间有好的相关性时表明所研究的元素活动性小。

二、地幔化学不均一性的证据

在世界范围内，各种构造环境（如大陆、大洋、海岛及岛弧等）玄武岩及其所携带的地幔岩包体等大量地球化学资料表明，地幔存在着区域化学不均一性和层状不均一性。这些化学不均一性现象为研究岩石圈演化等提供了重要信息。

1. 同位素证据

如前所述，幔源火山岩的同位素比值可以代表其源区的特征，因此是了解地幔化学不均一性的最有效方法之一。例如，Erlank 等（1980）[25]在80年代初对南非不同时代幔源岩石的 Sr 同位素研究发现，侏罗系的样品（190Ma）在$^{87}Sr/^{86}Sr$-$^{87}Rb/^{86}Sr$ 图解上的投影点非常离散（图3.6），不但不能拟合出190Ma 的等时线，而且又不落在地幔演化线（1620Ma）或地球演化线（4.6Ga）上，甚至还有相当部分的数据点落在地球演化线的左边。Erlank 等通过详细的地球化学研究排除了样品受干扰因素影响的可能性，认为这反映了上地幔各处并不具有相同的$^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值，即上地幔在同位素组成上是不均一的。

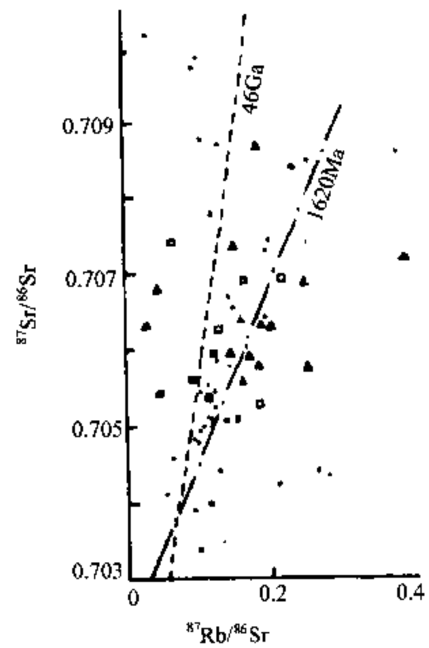


图3.6　火山岩的$^{87}Sr/^{86}Sr$-$^{87}Rb/^{86}Sr$ 图解
实心方块为 Nuanetsi；空心圆为 Lebombe 北部；实心菱形为 Libombo 南部，实心三角为中央地块；空心方块为纳米比亚；1 620Ma 参考等时线
引自 Brooks 和 Hart（1978）

随着幔源火山岩 Sr、Nd 和 Pb 同位素资料的大量积累，目前已从上述地幔单一的同位素体系研究发展到地幔多元同位素体系的研究，并取得了许多新的认识。例如，Hamelin 等（1986）[30]对洋中脊玄武岩的 Pb-Sr-Nd 同位素研究结果证明，印度洋中脊的地幔具有与太平洋洋中脊和大西洋洋

中脊明显不同的同位素组成（图3.7）。Allegre 等（1987）[12]通过大洋玄武岩的 Nd-Sr-Pb 同位素组成研究，将地幔划分为7个端员组成：即（1）印度洋 MORB；（2）太平洋 MORB；（3）圣赫勒拿岛高 μ 地幔；（4）普雷麦（Prema）型地幔；（5）KTG 与 Dupal 异常地幔；（6）夏威夷库劳（Koolau）型地幔；（7）圣米格尔（Sao Miguel）群岛型地幔。

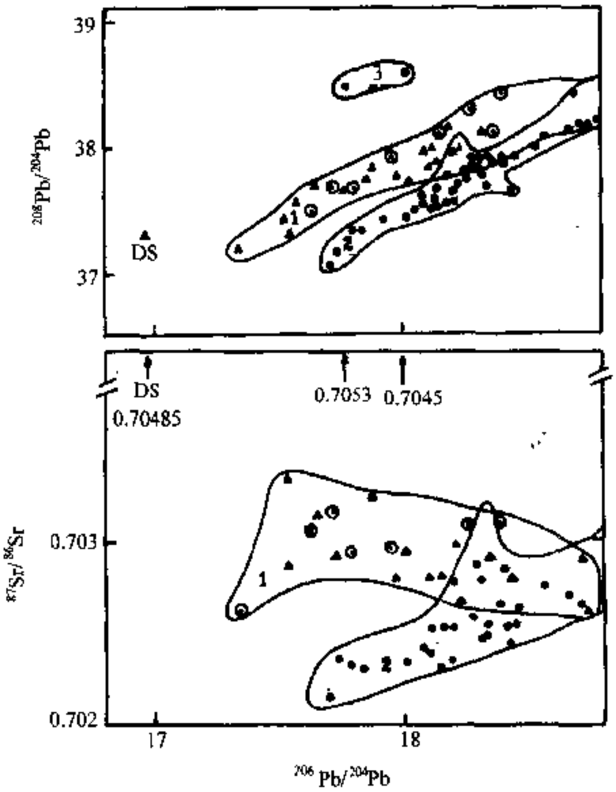


图3.7 印度洋、太平洋和大西洋玄武岩的同位素组成
1 印度洋洋中脊玄武岩（实心三角和加圈实心圆）；
2 大西洋和太平洋洋中脊玄武岩（实心圆和实心三角）

中国在"七五"计划期间也做了大量地幔同位素方面的研究工作。例如以朱炳泉为首的研究小组对中国大陆地幔的 Nd-Sr-Pb 同位素研究证实，中国东部大陆地幔有北富集、南亏损的总体趋势，并存在着三个主要端员组分：（1）五大连池（W）；（2）雷琼南海（Ra）；（3）云南西部的腾冲洱海。周新华和朱炳泉（1992）[11]对中国东部新生代玄武岩的同位素体系研究并进行了地幔同位素地球化学特征的区域填图，将中国地幔划分为7个不同的地幔区：（1）华南亏损地幔区；（2）扬子-郯庐混杂地幔区；（3）闽中低 μ-略亏损地幔区；（4）渤海周边亏损地幔区；（5）华北-东北似原始地幔区；（6）东北北缘钾交代富集地幔区；（7）滇西腾冲、广东三水及吉林长白山等古俯冲带物质再循环富集地幔区。

从以上资料看，地幔无论是小区域还是大区域都存在着明显的同位素不均一性。

2. 微量元素证据

地幔在微量元素上的不均一性大约是在80年代初才开始认识到的。例如，Bougault（1980）[13]在研究了大西洋不同纬度（25°N～63°N）玄武岩样品的 Y/Tb、Zr/Hf 和 Nb/Ta 后发现，研究区内玄武岩的 La/Ta 值可以划分为两个组合：在北纬22°～25°的玄武岩为

18；在北纬36°～63°的玄武岩为9（图3.8）。因此，他认为在大西洋下面的上地幔存在着较大区域的微量元素化学不均一性。

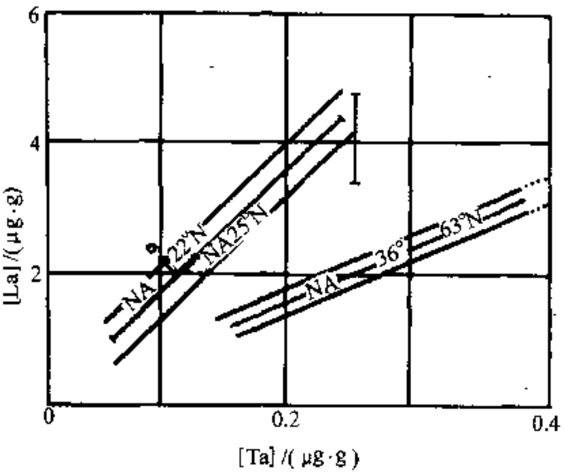


图3.8 大西洋不同纬度玄武岩的La、Ta含量分布

全球大地热流研究表明，在远离大洋中脊和热点的正常大洋板块与正常的大陆板块热流平均值几乎相等，约为1.1～1.32热流单位。这说明它们下面含的放射性元素总是近乎相等的。然而在大陆上，56%的放射性元素已集中在地壳中，而大洋板块岩石的放射性元素含量都极低，大约有80%的放射性元素仍存在于地幔中。这意味着需要有一个更富放射性的大洋下地幔和更贫放射性的大陆下地幔才能产生所观察到的热流值。图3.9表示了大陆和大洋放射性元素含量（相当于热产生值）随深度的变化情况。以上事实说明大陆和大洋地幔的放射性元素在水平和垂直方向上都是不均一的。

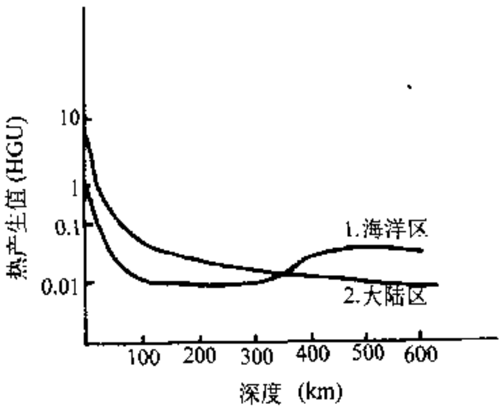


图3.9 大陆和大洋下热产生值随深度的变化

最近，Loubet 等（1988）[36]用微量元素比值系统研究了大洋玄武岩源区的化学不均一性。他认为用 Cx/Cz-Cy/Cz（x、y、z 均为不相容元素）图解研究地幔化学不均一性有以下优点：（1）没有时间效应，即不必进行时间校正；（2）地幔的二元混合物组成必在两端员地幔组成的直线上。图3.10是 Loubet 根据大量大洋玄武岩数据绘制的 Ta/La-Th/La 图解。由图可以看出，MORB 位于左下方，代表亏损地幔的组成区域；OIB-1的组成范围基本上位于原始地球组成（P）附近，它们代表了原始未亏损的地幔；大陆地壳（CC）的组成位于图的右下方；OIB-2则位于 OIB-1与 CC 之间。Loubet 对上述地幔微量元素比值特征进行了解释，他认为 MORB 和 OIB-1的组成可以解释为部分熔融作用的结果（图3.11）；OIB-2的组成比 OIB-1更靠近 CC，这可以解释为玄武岩浆在产生前其源区地幔受到了大陆地壳物质的混染。

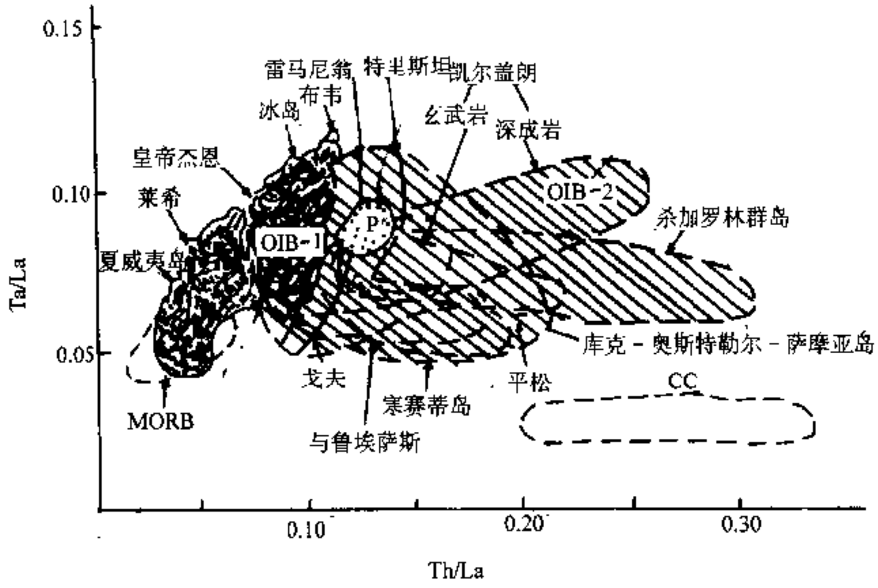


图3.10 大洋玄武岩的 Th/La、Ta/La 组成

P 球粒陨石组成；阴影部分 OIB-1；斜线部分 OIB-2；CC 大陆地壳组成

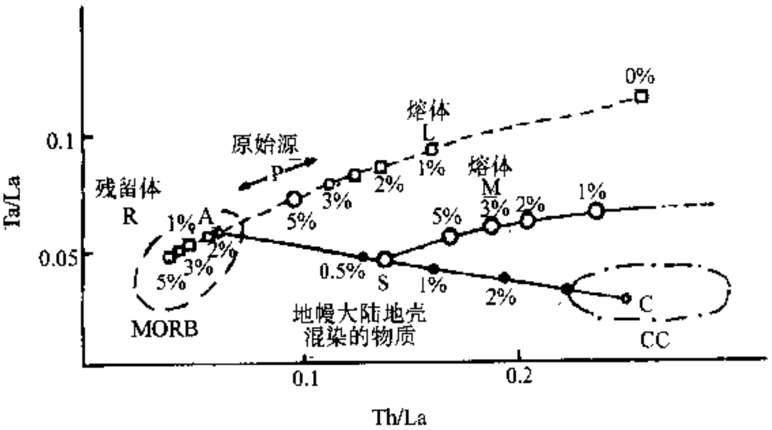


图3.11 在 Th/La-Ta/La 图中对各种作用的模拟

（1）原始橄榄岩地幔（P）部分熔融，通过部分熔融形成了熔融体（L）和残留体（R），假设在作用过程中 Ta 比 La 具有更大的不相容性。（2）被大陆地壳混染的地幔物质（S）的部分熔融。源区（S）的组成在表示地幔组分（A）（假设为榴辉岩）与混染的大陆地壳物质（C）混合线上。被大陆地壳混染的地幔部分熔融产生的熔体（M）。在熔体曲线上标出的是熔融百分数

三、地幔与地壳的物质交换

地壳是地幔通过长期分异作用（部分熔融产生岩浆）形成的。大量研究资料表明，地壳的增长在中新元古代时期达到高峰，此后地壳的质量基本上没有明显的增长。这意味着一部分地壳物质一定是以某种途径返回到地幔中去了。其中聚敛板块边界的俯冲作用是

地壳物质再循环最重要的形式，其证据如下：

1. Pb、Sr、Nd 同位素证据

与大洋玄武岩相比，岛弧玄武岩的$^{206}Pb/^{204}Pb$和$^{207}Pb/^{204}Pb$明显较高，即明显具有富放射成因Pb的特征。在$^{206}Pb/^{204}Pb$-$^{207}Pb/^{204}Pb$图解中岛弧火山岩的数据点基本上都落于大洋玄武岩（MORB）和大洋沉积物（NE Pacific Sediments）的混合曲线上（图3.12）。Sr-Nd同位素资料也显示出与上述类似的特征（图3.13）。在$^{87}Sr/^{86}Sr$-$^{143}Nd/^{144}Nd$图解中可以看出，岛弧火山岩具有明显比大洋玄武岩高的$^{87}Sr/^{86}Sr$和$^{143}Nd/^{144}Nd$。这证明岛弧玄武岩的源区有大洋沉积物的加入。由Sr和Nd同位素的质量平衡估计大约有1%～2%的大洋沉积物加入到岛弧火山岩的源区。

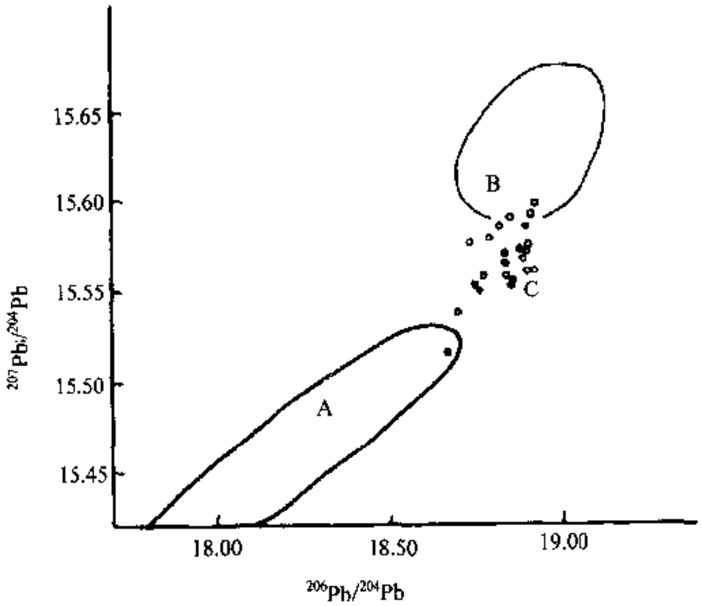


图3.12 MORB、阿留申岛弧火山岩和太平洋沉积物的Pb同位素组成

（据Taylor，1985）

A洋中脊玄武岩；B太平洋东北部沉积物；C阿留申岛弧火山岩

2. ^{10}Be的证据

随着现代分析技术的发展，目前已经能够进行微量^{10}Be（$<10^6$原子数/g）的精确测定。^{10}Be是大气层顶部宇宙射线作用的产物，其半衰期很短（约1.5Ma）。^{10}Be的短半衰期性质使得年轻沉积物具有明显比古代沉积物或地壳高的^{10}Be含量（来自大气上层），因此它是一种研究岛弧火山岩中是否有俯冲洋壳物质的有效指示剂。

表3.6和图3.14列出了一些火山岩和沉积物中^{10}Be的丰度值。由此可以看出，沉积物中的^{10}Be比岛弧火山岩高3～4个数量级，而岛弧火山岩中的^{10}Be又比其它类型的火山岩高10～100倍。由这些数据还可以粗略地估计出岛弧火山岩中大约有2%～3%的^{10}Be是来自俯冲至上地幔的洋壳沉积物。

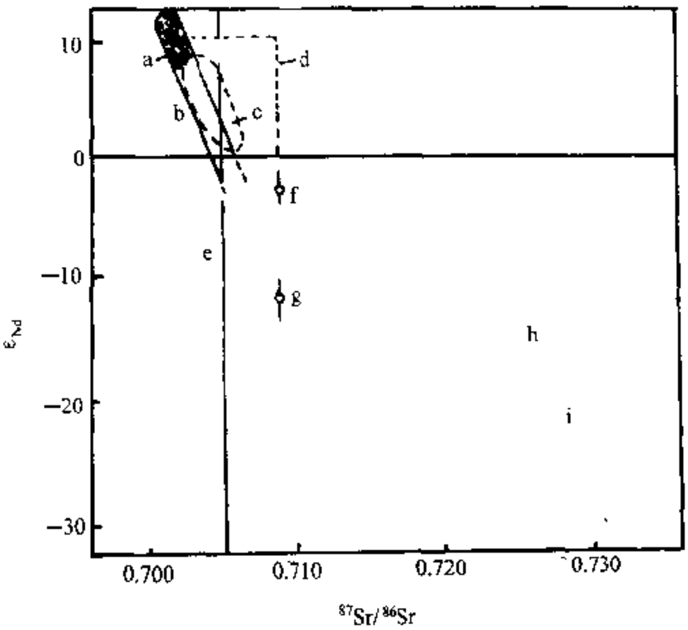


图3.13 MORB、岛弧火山岩和地壳、沉积物等的 Sr-Nd 同位素组成
(据 Taylor，1985)[53]
a 洋中脊玄武岩；b 地幔；c 岛弧火山岩；d 海水与洋中脊玄武岩混合线；
e 下地壳；f 太平洋海水；g 大西洋海水；h 古老沉积物；i 古老上地壳

表3.6 火山岩和沉积物的^{10}Be 丰度*

	地名	样品数	^{10}Be (10^6原子数/g)
岛弧火山岩	尼加拉瓜	2	6.5
	危地马拉	2	3.1
	阿留申群岛	9	4.3
	日本	1	≈0.1
	台湾	1	0.3
其它火山岩	Pribilof 洋岛	2	≈0.2 (≈0.1，0.3)
	夏威夷	1	≈0.1
	哥伦比亚高原	1	1.0
沉积物	海洋沉积物	16	5600±1800
	非海相沉积物	10	326±67

* 火山岩数据引自 Brown (1982)[15]；沉积岩数据引自 Brown (1981)[14]

3. 微量元素证据

岛弧玄武岩具有富集低场强元素 Sr、K、Ba、Rb、Th 和亏损高场强元素 Ta、Nb、Zr、Hf、Ti 等的特征（图3.15）。低场强元素的富集与俯冲洋壳的去水作用对上覆地幔的交代作用有关，高场强元素的亏损则可能是以下因素造成的：(1) 地幔源区存在着少量的金

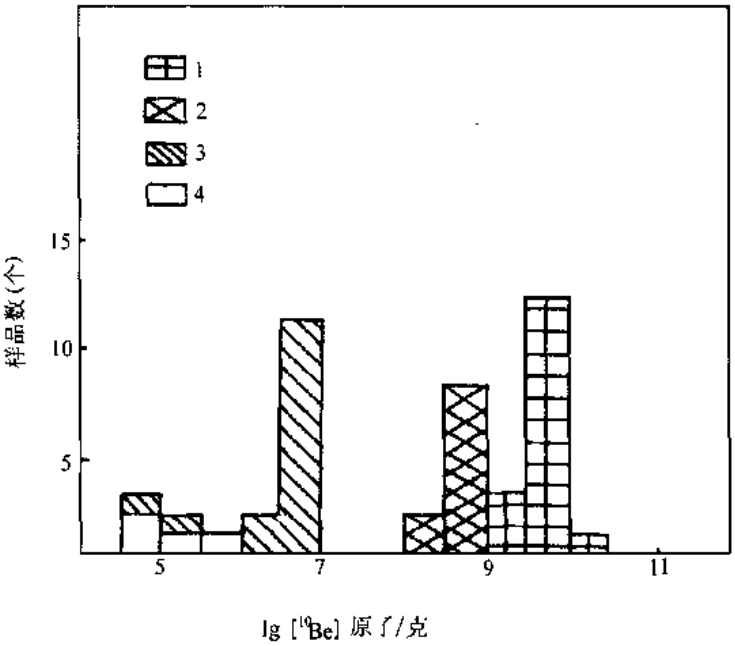


图3.14 沉积岩和火山岩中^{10}Be丰度分布的直方图
(据 Taylor，1985)[53]
1海相沉积物；2大陆沉积物；3岛弧沉积物；4其它火山岩

红石、锆石及磷灰石；(2) 亏损地幔岩石的再熔融。

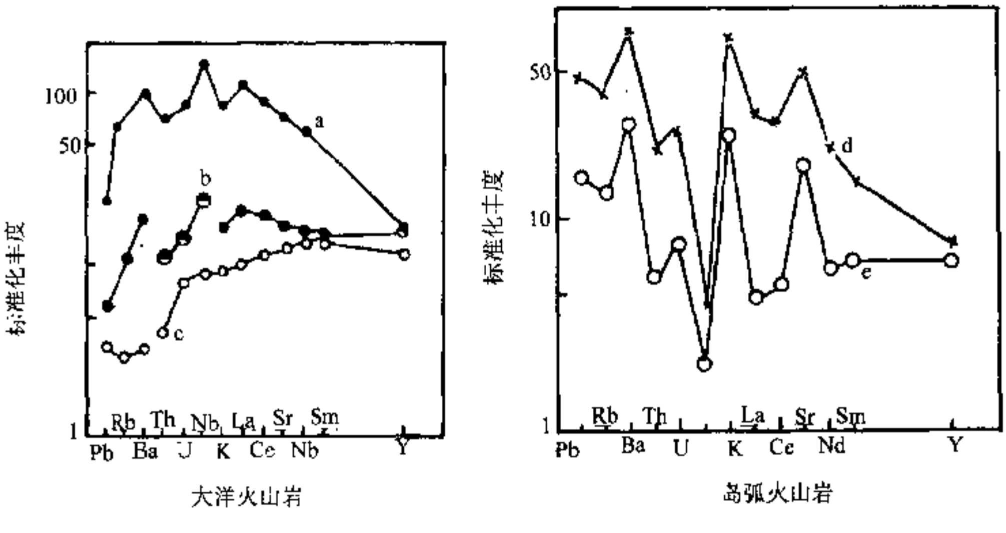


图3.15 岛弧火山岩与大洋火山岩的微量元素丰度模式图
a 洋岛碱性玄武岩；b E型洋中脊玄武岩；c N型洋中脊玄武岩；
d 岛弧钙碱性和碱性玄武岩；e 岛弧拉斑玄武岩

四、地幔的化学演化

描绘地幔的化学演化需要对各个时代幔源岩石进行系统的研究。由于地球早期幔源岩石不像现代玄武岩那样分布广泛，且岩石往往遭受到一定的变质或流体交代等作用的影响，因此其研究还不够系统，只能由此获得一些粗略的认识。

1. 核-幔分离的时代

按照 Ringwood (1977)[46]的观点，大约在地球形成的最初100Ma 时，地核开始由硅酸盐、氧化物和金属铁的混合物分离出来。在这一过程中，大量的亲铁元素和几乎所有的贵金属元素都进入到地核内。Dreibus 和 Wank (1979)[24]认为一些 Mn、Cr 和 V (亲石元素) 也随着 FeO 一起进入了地核。如果后来的地幔对流不明显，一些亲石元素与亲铁元素比值，如 Ti/P、Al/Ga、Si/Ge 和 U/Pb 的变化范围很大就可能是地球不均一增长及核幔仍在发生分离作用造成的。Sun (1984)[51]在研究了自太古宙至现代镁质和超镁质岩的 TiO_2/P_2O_5 比值后发现，它们的 Ti/P 比值保持不变(图3.16)，因此核-幔分离作用在3.8Ga 以前就已结束。

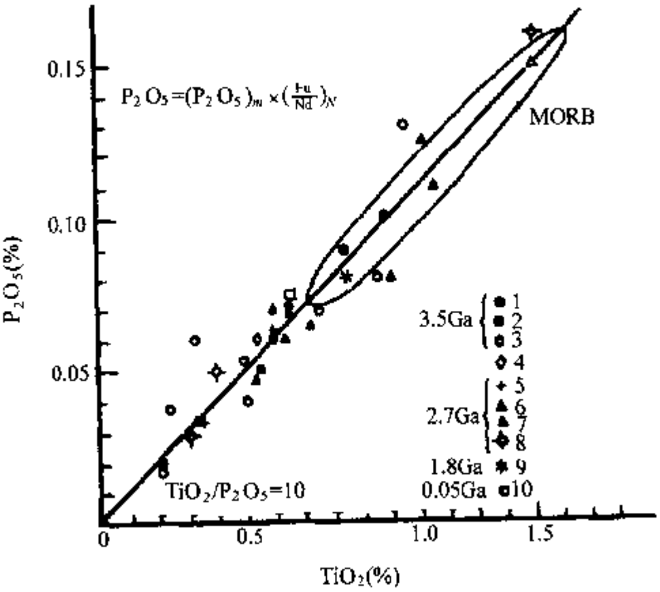


图3.16 太古宙至现代镁质和超镁质岩的 TiO_2 与 P_2O_5 的关系

1 Barberton; 2 Pilbara; 3 West Greenland; 4 India; 5 Munra; 6 Yilgarn; 7 Rhodesia; 8 Finland; 9 Cape Smith; 10 Gorgona

2. 核-幔分离后陨石加入对地幔成分的影响

由于核-幔分离作用过程已几乎将所有的贵金属元素都迁移至地核，因此目前都认为地幔中的这些元素是后来陨石落入带入的。根据估算 (Chou, 1978)[20]，自地核形成后 (～4.4Ga?) 直到大约3.8Ga，大约1%的陨石加入到地球即可造成我们现在所观察到的地

幔岩的贵金属元素丰度。这些陨石雨的不均匀分布不仅造成地幔在挥发元素、亲铜元素、亲铁元素以及贵金属元素的强烈不均一，而且也影响到地球各圈层，特别是大陆地壳和地幔的 Pb 同位素演化。

3. 太古宙地幔的化学不均一性

太古宙镁质-超镁质变火山岩具有两种较常见的微量元素标准化（球粒陨石）丰度形式（图3.17）。第一种类型具有平坦或稍亏损 LREE 但 HREE 平坦的特征，它们具有球粒陨石的难熔亲石元素比值（如 Ti/Zr、Ti/Y、Ti/HREE、Al/Ti 和 Ca/Ti），这与现代典型 MORB 的特征一致。第二种类型具有 LREE 富集和 HREE 平坦的特征，普遍富集 Rb、K 和 Ba。在标准化微量元素丰度形式图中具有亏损 Nb、Ti 和 P 的特征。与球粒陨石相比，它们的 Ti/Zr 比值较低，Al_2O_3/TiO_2比值明显较高（球粒陨石分别为110和大约21）。上述亏损 Nb、Ti 和 P 的特征与现代岛弧火山岩类似，不同之处在于它们不具有明显富集 Sr 的特征。由于太古宙火山岩是地幔较高部分熔融作用的产物（Sun 和 Nesbitt，1977）[49]，因此其 REE 形式反映了地幔源区的化学不均一性。

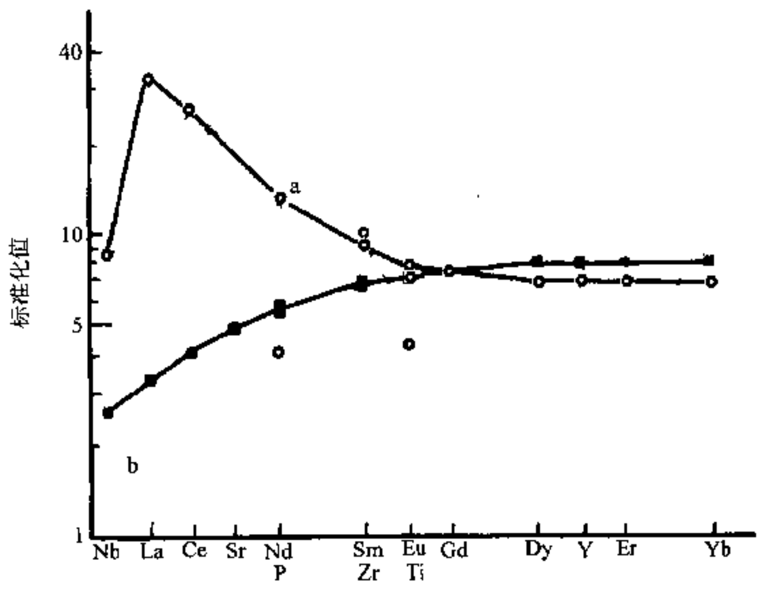


图3.17 太古宙镁质-超镁质变火山岩的微量元素标准化（球粒陨石）丰度形式

a 鬣刺结构玄武岩；b 科马提岩和拉斑玄武岩；空心符号代表 Sr、P、Zr、Ti、Y

一些太古宙幔源火山岩精确的 Sr 和 Nd 同位素数据（如 John 等，1976[34]；Fletcher 等，1982[26]；McCulloch 等，1981[38]；Chauvel，1984[19]）表明，太古宙地幔存在着长期的化学不均一性。例如，Chauvel 等（1984）[19]报道的西澳大利亚 Kambalda 的太古宙镁质-超镁质变火山岩，其 ε_{Nd}为－2.4到＋4.4。对太古宙绿岩带的变质火山岩研究也显示出太古宙地幔的 Pb 同位素的化学不均一性（如 Tilton，1983[54]；Chauvel 等，1984）[19]，其 μ_l 值自地球形成以来至新太古代（约2.7Ga）大约增加了8%（μ_l 由7.8增加到8.4）。

4. 太古宙与太古宙后地幔成分对比

Nesbitt 等（1980）[41]曾研究对比了太古宙玄武岩和现代洋中脊玄武岩的微量元素比值。他认为，太古宙地幔温度较高与现代洋中脊玄武岩源区的温度较高基本一致，因此其微量元素比值可以反映源岩的特征。研究结果表明，太古宙与现代上地幔其 Ti、Zr、P 基本上没有变化。因此这些元素的性质很相似，且二者的玄武岩熔融程度也相当。由表3. 7可以看出，太古宙玄武岩的（La/Sm）N 比值下限比现代洋中脊玄武岩的下限高，这证明太古宙地幔较之现代地幔稍富集不相容元素。其他元素比值如 Sr/Ba、Rb/Sr、K/Rb、K/Cs、K/Ba 也显示出太古宙地幔更富不相容元素的特征。

表3. 7　太古宙与现代玄武岩的微量元素比值对比

	太古宙玄武岩	现代洋中脊玄武岩
(La/Sm) N	0. 7～1. 3	0. 4～0. 7
Ti/Zr	110	110
P_2O_5	100	120
Sr/Ba	2	10
Rb/Sr	0. 035	0. 008
K/Rb	350	1046
K/Cs	5000	81000
K/Ba	30	110
TiO_2/P_2O_5	10	11

第四节　岩石圈演化的主要化学特征

地壳保留的最早岩石年龄为3. 8Ga。由地壳岩石的大量地质地球化学研究已经使我们有了比较清楚的认识。

1. 地球的初始地壳

目前，对地球初始地壳的认识仍然存在着许多争论。已提出的模式有：（1）硅铝质模式，这一模式认为初始的硅铝质地壳直接起源于地幔的部分熔融或者是后来进一步的岩浆结晶分异作用；（2）安山质模式，该模式认为初始地壳的形成和增长类似于现代岛弧的形成并向大陆的拼贴；（3）斜长岩模式，认为初始地壳的成分相当于斜长岩成分；（4）玄武岩模式，该模式认为初始地壳的成分是玄武岩质的，其中可能有一些超镁铁质岩和斜长岩。

2. 地壳演化的沉积地球化学证据

前已述及，细碎屑沉积物（岩）是一种能够代表地壳成分的样品。由这些样品的地球化学研究可以为我们提供地壳演化方面的信息。

(1) 主要元素

Mclennan (1982)[39]对太古宙至显生宙的大量沉积岩进行了系统的地球化学研究，其成果列于表3.8中。这些数据显示出太古宙沉积岩与太古宙后沉积岩的主要元素之间存在着明显的差别。相对于太古宙的沉积岩，太古宙后的沉积岩具有富 Si、K 和贫 Na、Ca、Mg 的特征。这些特征与许多研究者认为太古宙上地壳比太古宙后明显富含镁质组分是一致的。

表3.8 各时代碎屑沉积物的平均化学成分*

	太古宙 (11)	古元古代 (6)	新元古代 (6)	元古宙 (12)	显生宙 (20)	新太古代 (32)
SiO_2	65.9±2.2	70.9±5.9	69.2±5.9	70.0±3.4	70.6±1.8	70.4±1.6
TiO_2	0.6±0.1	0.6±0.2	0.7±0.2	0.6±0.1	0.7±0.1	0.7±0.1
Al_2O_3	14.9±1.3	14.0±2.8	15.0±2.9	14.5±1.7	14.2±0.9	14.3±0.8
FeO	6.4±1.5	6.1±4.2	4.8⊥1.6	5.5±1.9	5.2±0.4	5.3±0.7
MgO	3.6±1.0	2.4±0.6	1.9±0.9	2.1±0.5	2.4±0.3	2.3±0.3
CaO	3.3±1.1	1.3±0.7	2.2±1.3	1.7±0.7	2.2±0.7	2.0±0.5
Na_2O	2.9±0.5	1.3±0.8	2.4±1.0	1.8±0.6	1.8±0.4	1.8±0.3
K_2O	2.2±0.3	3.0±0.9	3.5±1.0	3.5±0.6	2.8±0.3	3.0±0.3
Σ	99.8	99.6	99.7	99.4	99.9	99.8
MgO/Al_2O_3	0.24	0.17	0.13	0.14	0.17	0.16
CaO/Al_2O_3	0.22	0.99	0.15	0.12	0.15	0.14
Na_2O/Al_2O_3	0.19	0.09	0.16	0.12	0.13	0.13
K_2O/Al_2O_3	0.15	0.21	0.23	0.22	0.20	0.21
K_2O/Na_2O	0.76	2.3	1.5	1.8	1.6	1.7

* 数据引自 Taylor (1985)[53]；括号内数字为样品数

(2) 微量元素

Taylor (1985)[53]对南非、澳大利亚、新西兰和南极的太古宙至现代沉积岩进行了微量元素地球化学研究（表3.9）。其研究结果表明，太古宙（>3.0～2.5Ga）的沉积岩具有较之太古宙后（2.5～0Ga）的沉积岩高的 Eu/Eu* 和较低的 La/Yb、La/Sc、Th/Sc、ΣREE、ΣLREE/ΣHREE 以及较低的 La、Th、U 丰度。上述特征与前述的太古宙沉积岩与太古宙后沉积岩的主要元素含量出现突变一致。

表3.9 各时代碎屑沉积物的微量元素特征*

年龄 (Ga)	>3.0	3.0～2.5	2.5～1.7	1.7～0.6	0.6～0.0	太古宙	新太古代
La/Yb	12±2	11±4	19±3	13±2	14±1	11.5±2.5	15.5±1.3
Eu/Eu	0.93±0.06	1.06±0.06	0.66±0.08	0.65±0.03	0.65±0.02	0.99±0.05	0.65±0.02
ΣREE	127±26	83±15	204±38	144±13	195±21	102±15	185±15

续表3.9

年龄 (Ga)	>3.0	3.0~2.5	2.5~1.7	1.7~0.6	0.6~0.0	太古宙	新太古代
ΣLREE/HREE	8.3±1.1	6.6±1.1	11±2	8.9±0.9	9.7±0.7	7.4±0.8	10±1
La	26±6	16±3	43±8	30±3	42±5	20±3	39±3
Th	8.3±1.7	5.6±1.3	14±2	13±1	15±2	6.7±1.1	14±1
Sc	19±2	18±3	16±3	13±2	17±2	19±2	16±1
La/Th	3.5±0.4	3.1±0.3	3.0±0.4	2.3±0.3	2.9±0.2	3.3±0.3	2.8±0.2
La/Sc	1.4±0.3	1.2±0.3	2.9±0.7	2.4±0.6	2.9±0.5	1.3±0.2	2.7±0.3
Th/Sc	0.46±0.09	0.40±0.12	1.1±0.3	1.0±0.1	1.0±0.1	0.43±0.07	1.0±0.1
U		2.1±0.4	1.5±0.3	3.5±0.7	3.2±0.8	3.0±0.3	1.7±0.3
Th/U	4.0±0.4	3.7±0.3	4.2±0.6	4.6±0.6	5.1±0.4	3.8±0.3	4.8±0.3
n		20	25	19	18	33	45

* 数据引自 Taylor (1985)[53]

3. 沉积物的 Nd 同位素模式年龄

沉积物的模式年龄研究是估计地壳形成年龄的一种方法。其基本假定是 Sm 和 Nd 的分异作用仅仅发生在地幔向地壳分异出地壳物质时，而在地壳内的分异作用是很小的，特别是对于沉积作用。因此，沉积物的模式年龄可以给出沉积物源岩的形成时代而不是其堆积的时代。

表3.10和图3.18是各个时代沉积物（岩）的模式年龄数据与其沉积时代的关系资料。由图可以看出，太古宙沉积物的模式年龄与其沉积年龄比较接近，反映出它们是来自某处的新的地壳物质；而元古宙等较年轻沉积物的模式年龄均老于其实际沉积年龄。这表明它们中有相当部分物质是地壳内的循环物质。Taylor 等 (1983) 通过研究更新世黄土以及其它年轻沉积物的 Nd 同位素组成认为，其沉积循环的速率变化范围很大，尤其是现代沉积物的循环速率变化范围至少在45%～90%。

表3.10 各时代沉积岩的模式年龄

地层	缩写	地层年龄	T_{DM}^{Nd}	*n*
Isua	I	3.75	3.6	3
Fig Tree—Moodies	F	3.4	~3.5	?
Gorge Creek	G	3.4	3.6	1
Malene	M	3.05	3.0	2
Kalgoorhee	Ka	2.8	3.1	1
Whim Creek	W	2.7	3.2	1
Yellowknife	Y	2.7	~2.7	?s
Animike	A	2.0	~2.5	?
Lewisian	L	2.0	2.4	2
Mt Isa	MI	1.7	2.3	1
Beelt-Purcell	BP	1.3~0.9	~1.8	?
Torridenian	T	1.0	2.2	4

续表3.10

地层	缩写	地层年龄	T_{DM}^{Nd}	n
Amadeus	AM	0.8	2.0	1
Kuiseeb	K	0.75	2.4	1
Dalradian	D	0.6	2.3	7
NASC	NASC	0.5	2.0	1
Southern Uplands	SU	0.45	1.7	16
State Circle	SC	0.44	1.8	1
Canning Basin	C	0.3	1.9	1
Sierra Nevada	SN	0.25	1.5	2
Perth Basin	P	0.2	1.7	1
Baja Shale	B	0.1	1.1	1
Loess	Loess	0.01	1.5	8
Marine Clay	MC	0.01	1.5	16
British River Sediment	BR	0.00	~1.5	?
San Gabriel	SG	0.00	2.3	1

注：引自 Taylor (1985)[8]

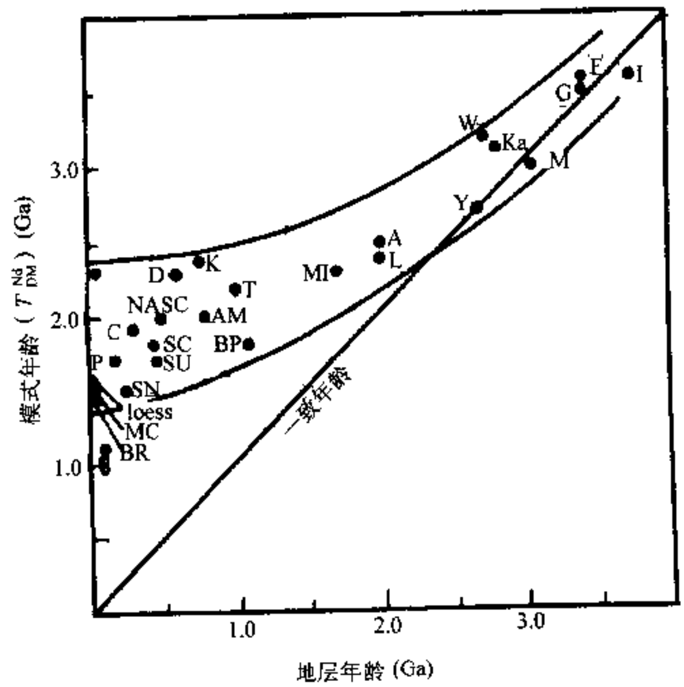


图3.18　各时代沉积物（岩）的沉积时代与其模式年龄的关系图解

图中代号见表3.10中的缩写词

参 考 文 献

[1] 周新华等，1992，中国东部新生代玄武岩同位素体系和地幔化学区划，中国新生代火山岩年代学与地球化学，（刘若新主编），366～391.

[2] Allegre, C. J. et al., 1987, Isotope geodynamics. Earth. Planet. Sci. Lett., **86**, 154～203.

[3] Anderson, D. L., 1977, Composition of the mantle and core, Ann. Rev. Earth. Planet. Sci., **5**, 179～202.

[4] Anderson, D. L., 1993, 地球的理论，地震出版社，北京，

[5] Anderson, D. L. and T. H. Jordan, 1970, The composition of the lower mantle, Phys. Earth. Planet. Inter., **3**, 23～25.

[6] Anderson, D. L., 1977, Composition of the mantle and core, Ann. Rev. Earth. Planet. Sci., **5**, 179～202.

[7] Anderson, D. L., 1979, J. Geophys., **6**, 433～436.

[8] Anderson D. L., 1982, Earth. Planet. Sci., **57**, 13～14.

[9] Anderson D. L., 1983, Chemistry of primitive mantle, Lunar and Planetary Science XIV, 5～6, Lunar and Planetary Institute, Houston.

[10] Anderson D. L., C. G. Sammis and T. H. Jordan, 1971, Composition and evolution of the mantle and core, Science, **171**, 1103～1112.

[11] Balchan, A. S. and G. R. Cowan, 1966, Shock compression of two iron-silicon alloys to 2.7 megabars, J. Geophys. Res., **71**, 3577～3588.

[12] Barnes, S. J., 1990, The use of metal ratios in prospecting for Platinum group element deposits in mafic and ultramafic intrusions, Journal of Geochemical Exploration, **37** (1), 91～99.

[13] Bougault, H. et al., 1980, The primordial chondritic nature and large-scale heterogeneities in the mantle: evidence from high and low partition coefficient elements in oceanic basalts, Philos. Trans. R. Soc. Lond. A297, 203～213.

[14] Brown, L. et al., 1981, ^{10}Be in island-arc volcanoes and implications for subduction. Nature, **299**, 718.

[15] Brown, L. et al., 1982, Beryllium-10 in continental sediments, EPSL, **55**, 370.

[16] Burdick, L. J. and D. L. Anderson, 1975, Interpretation of velocity profile of the mantle, Jour. Geophys. Res., **80**, 1070～1074.

[17] Butler, R. and D. L. Anderson, 1978, Equation of state fits to the lower mantle and outer core, Phys. Earth. Planet. Inter., **17**, 147～162.

[18] Cameerson, A. G. W., 1973, Accumulation processes in the primitive solar nebula. Icarus, **18**, 407～450.

[19] Chauvel, C. et al., 1984, Kambalda greenstone belt: 2700 or 3200 Ma old? Earth. Planet. Sci. Lett.

[20] Chou, C. L., 1978, Fractionation of siderophile elements in Earth's upper mantle. Propce Lunar Sci Conf 9: 219～230.

[21] Clark, S. P. et al., 1972, Model for the early history of the earth. New York: McGraw-Hill, 3～18.

[22] Depaolo, D. J., 1981, Evolution of the earth. AGU., 59～68.

[23] Depaolo, D. J., 1983, Rev. Geophys. Space Phys., **21** (6), 1347～1358.

[24] Dreibus, G. et al., 1979, On th chemical composition of the moon and the eucrite parent body and a comparison with the composition of the Earth, the case of Mn, Cr and V. (Abstract) Lunar. Sci. Conf. **10**, 315～317.

[25] Erlank, A. J. et al., 1980, Mantle heterogeneity beneath southern Africa: evidence from the volcanic record, Phil. Trans. R. Soc. Lond., A297, . 295～308.

[26] Fletcher, I. R. et al., 1982, Precise determination of initial ε_{Nd} from Sm-Nd isochron data. Geochim. Cosmochim. Acta. **46**, 1983～1987.

[27] Gaffney, E. S. and D. L. Anderson, 1973, Effect of low spin Fe^{2+} on the composition of the lower mantle, Jour. Geophys. Res., **78**, 7005～7014.

[28] Goto, T., J. Sato and Y. Syono, 1982, In high-pressure research in geophysics (ed. S. Akimoto, M. Manghnani), 595～610, Reidel Publishing Co., Dordrecht.

[29] Grossman, L., 1972, Condensation in the primitive solar nebula. Geochim. Cosmochim. Acta., 36, 597～619.

[30] Hamelin, B. et al., 1986, Rb-Sr Nd isotopic data of Indian Oceean ridges: new evidence of large-scale mapping of mantle heterogeneities, Earth. Planet. Sci. Lett., **76**, 288～298.

[31] Hart, W. K., 1985, Chemical and isotopic evidence for mixing between depleted and enriched mantle, northwestern U. S. A., Geochim. Cosmochim. Acta., **49**, 131～144.

[32] Hofmann, A. W. et al., 1983, Ba, Rb and Cs in the Earth's mantle, Z. Naturforsch. **38a**, 256～266.

[33] Jagoutz, E. et al., 1979, The abundance of major, minor and trace elements in the Earth's mantle as derived from primitive ultramafic nodules, Proc. Lunar. Sci. Conf. **10**, 2031～2050.

[34] John, B. M. et al., 1976, Crustal evolution in the early earth-moon system: constraints from Rb-Sr studies, Early history of the Earth (Windley B. F. ed.), Wiley, New York, 55～76.

[35] Liu, L. G., 1979, In the Earth, Its origin, structure and evolution (Mcelhinny, M. W. ed.), 117～202, Academic Press, New York.

[36] Loubet, M. et al., 1988, Mantle heterogeneities: a combined isotope and trace element approach and evidence for

recycled continental crust material in some OIB source. Earth. Planet. Sci. Lett. **89**, 299~315.

[37] Marsh, J. S., 1989, Geochemical constraints on coupled assimilation and fractional crystallization involving upper crustal compositions and continental tholeiitic magma, Earth. Planet. Sci. Lett., **92**, 70~80.

[38] McCulloch, M. T. et al., 1981, Sm-Nd age of Kambalda and Kanowna greenstones and heterogeneity in the Archaean mantle, Nature, **294**, 322~327.

[39] Mclennan, S. M., 1982, On the geochemical evolution of sedimentary rocks. Chem. Geol., **37**, 335.

[40] Minster, J. F. et al., 1979, Systematic use of trace elements in igneous processes, Ⅱ. Inverse problem of batch partial melting in volcanic suites, Contrib. Mineral. Petrol. **68**, 37~52.

[41] Nesbitt, R. W. et al., 1980, Geochemical features of some Archaean and post-Archaean high-magnesian-low-alkali liquides. Philos. Trans. R. Soc. Lond. A297, 365~381.

[42] Ohtani, E. and A. E. Ringwood, 1984, Composition of the core, I. Solubility of oxygen in molten iron at high temperature; II. Effect of high pressure on solubility of FeO in molten iron, Earth. Planet. Sci. Lett., **71**, 85~103.

[43] Piccrillo, E. E. M. et al., 1989, Regional variations within the Parana flood basalts (southern Brazil): evidence for subcontinental mantle heterogeneity and crustal contamination, Chem. Geol., **75**, 103~122.

[44] Ringwood, A. E., 1962, J. Geophys., **67**, 4005~4010.

[45] Ringwood, A. E., 1975, Composition and Petrology of the Earth's Mantle, McGraw-Hill, New York.

[46] Ringwood, A. E., 1977, Composition of the core and implications for the origin of the earth, Geochem J., **11**, 111~135.

[47] Ringwood, A. E., 1979, Composition and origin of the earth. In M. W. McElhinny, editor, The earth: Its Origin, Structure, and Evolution. London: Academic Press, 1~58.

[48] Ringwood, A. E., 1966, The chemical composition and origin of the Earth, In Advances in Earth Sciences (Hurley, P. M. ed.), 287~356, MIT Press, Cambridge, Mass.

[49] Sun, S. S. et al., 1977, Chemical heterogeneity of the Archaean mantle, composition of the earth and mantle evolution. Earth. Planet. Sci. Lett. **35**, 429~448.

[50] Sun, S. S., 1982, Chemical composition and origin of the Earth's primitive mantle, Geochim. cosmochim. Acta. **46**, 179~192.

[51] Sun, S. S., 1984, Some geocchemical constraints on mantle evolution nodels. In: Proceedings 27th internat Geol Congress, Moscow, VNU BV, Netheerlands.

[52] Taylor, S. R., 1979, The earth, Academic press, London, 353~376.

[53] Taylor, S. R., 1985, The continental crust: its composition and evolution. London: Blackwell, 57~72.

[54] Tilton, G. R., 1983, Evolution of depleted mantle: The lead perspective, Geochim. Cosmochim. Acta. **47**, 1191~1197.

[55] Wank, H., 1984, Mantle Chemistry and Accretion History of the Earth. in: Archaean Geochemistry, Kroner A. et al., eds., pp. 1—24. Springer-Verlag, Berlin.

[56] Wasserburg, G. J. et al., 1979, Proc. Nat. Acad. Sci., **76** (8), 3594~3598.

[57] Watt, T. P. and T. J. Ahren, 1982, The role of iron partitioning in mantle composition, and scale of convection, J. Geophys. Res., **87**, 5631~5644.

[58] Wedpohl, K. H., 1981, Der primare Erdmantel (Mp) und die durch die krustenbildung verarmte Mantelzusammensetzung (md), Fortschr Miner **59**: 203~205.

[59] Williams, D. L. et al., 1974, Heat loss from the Earth: new estimate, Geology (Boulder) **2**: 327~328.

第四章　地球化学热力学与地球化学动力学

地球化学热力学与地球化学动力学是既有联系又有区别的两个分支学科，前者主要研究能量及其转换，主要解决自然界过程的方向和限度的问题，即平衡态的问题；后者研究自然过程的速度和机制的问题，包括化学反应速率的化学动力学和物理运动的动力学，主要指的是流体动力学、扩散和弥散等。

经典热力学只限于解决平衡态和可逆过程的问题，当体系不处于平衡态时，由热力学的原理不能得出一般性的结论，当体系处于近于平衡态时，热力学力和流之间满足线性关系，可得到线性唯象关系，这时不需要特定的动力学模型，可从一般的热力学原理演绎出系统的演化规律。当体系处于远离平衡态时，以上线性关系不存在，不再有一个确定的普适的过程发展规律，一个远离平衡态的体系随时间发展到哪个极限状态取决于动力学的详细行为，这和体系在近平衡态时的发展规律形成明显的对照。在近平衡条件下，不管体系的动力学机制如何，发展过程总是单向地趋于平衡态或与平衡态有类似行为的非平衡态。因此在远离平衡的条件下，过程的发展方向不能依靠热力学的方法来确定，必须研究动力学的详细行为。大量的事实表明，这种动力学过程大都是非线性的，远离平衡和非线性两者都是能够驱使系统到有序之源。这种有序结构称为耗散结构（或自组织结构，尼科利斯和普里高等，1991）[2]，需要足够的能量流和物质流，这种结构才能维持，它与平衡有序（如结晶体的有序结构）是本质不同的。研究自然界非平衡体系的各种动力学机制及非平衡有序的形成是地球化学动力学的主要内容。

自然界地球化学过程一般都不是可逆过程，也没有达到平衡状态，而且正是因为有亚稳态的存在，地质历史上的地球化学过程形成的结果才能得以保存到现在。另一方面，动力学的研究表明，许多地球化学过程的速度与地质作用的时间相比，这些过程是可以达到或接近平衡的。根据 Barton（1985）的估计（Henley 等，1984）[27]，自然界下列各种反应达到平衡的时间为：大多数均相溶液反应在瞬间到一小时；气相反应与石英沉淀需一天到几十年；硫化物的沉淀和溶解为几秒钟到上百年；硫化物和硫酸盐的平衡及与 Na、K 和 Ca 的反应为几天到几千年；氧化物、固相反应和难熔硫化物从几天到几万年。由以上情况看来，很多情况下，地球化学过程是可以用平衡态的结果近似，同时平衡态的结果也是非平衡态研究的参照和基础。

地球化学热力学实质性的发展始于本世纪 50 年代末和 60 年代初，这一时期由量热法获得了一些常见矿物的热力学数据，对自然界的相互平衡关系进行了热力学研究，最具代表性的著作是 Carrels 的《溶液、矿物和平衡》（1985）[17]，得到了广泛的应用，直至今日有些基本方法仍被沿用。

70 年代是大发展的时期，发展了用热力学参数建立矿物平衡相图的方法；建立了矿物固溶体热力学体系（Saxena，1973）[47]；高温高压下电解质溶液的热力学性质的推导，

获得了高温高压下各种溶解物种的自由能和活度系数资料[21,22,25]以及矿物热力学性质(Robie et al.，1978)[46]，矿物相平衡相图的拓朴学方法（Zen E-an，1966)[55]及硅酸盐熔体研究等都有了很大的发展，出版了多种有关的专著，如：《地质学应用的基础热力学》，《热力学在变质岩石学的应用》，《流体体系的热力学》，《岩石学中的平衡热力学》等。

80年代和90年代初，是本学科发展和成熟的时期。发展了由拟合矿物相平衡实验，获得内部一致的矿物热力学数据的方法[6,26,29]。把矿物的热力学性质与矿物的微观结构联系起来，由矿物的微观性质计算出矿物的宏观热力学性质，且又能与实验结果吻合[30]。矿物固溶体的热力学得到了很大的发展[16]，由于地球化学热力学理论的发展及计算机和计算技术的发展，使得复杂的多元多相体系的化学平衡和相平衡计算成了可能，并且实现了计算机自动化计算，完成了多种大型的相平衡计算软件。水热体系的研究获得了大量溶解类型（离子、配位离子等）的热力学数据及多种矿物的溶解度常数，超临界流体的研究有了很大的进展，实验测定了高温高压下 H_2O、H_2O-HCl、H_2O-CO_2 和 H_2O-CO_2-NaCl 等体系的状态方程，以深入了解超临界流体的性质及其地球化学行为。发展了大量的水-岩相互作用模型及相应的计算和软件，并得到了广泛的应用。建立了复杂体系硅酸盐熔体的力学结构模型，并到了实用的阶段。高温超高压下物质的性质有了更深入的了解，对认识地球深部物质的地球化学有了很多新的认识。

地球热力学的发展取得了巨大的成功，但也有其很明显的局限性，即它只能处理平衡状态和可逆过程，不能解决过程的速度和微观机理的问题。于是另一个分支学科——地球化学动力学应运而生，主要有两个侧面，一是研究自然界化学反应的速率，各种条件对子速率的影响以及化学反应的机制，另一方面是物理方面的运动学，如流体动力学、扩散、热传导等。自然界的地球化学过程很多情况下，是多种作用同时发生的，因此研究不同作用机制之间的耦合过程的动力学是特别富有生命力和发展前途的。对开放体系非平衡态的非线性动力学研究，目前受到了广泛的重视。

地球化学动力学是最近20年发展起来的，其主要理论基础是化学反应动力学和流体流动动力学两个方面及非平衡热力学和耗散结构。主要的研究内容有：矿物溶解和沉淀速率的实验测定及建立相应的化学动力学方程；矿物溶解和沉淀的微观机理——水-矿物界面动力学；硅酸盐熔体的成核作用及生长动力学；元素在矿物晶体中扩散的动力学；热和物质输运动力学；成矿作用系统动力学；全球地球化学循环动力学；水-岩相互作用的动力学模型化研究；开放体系的地球化学自组织结构研究等。目前这一领域受到了高度重视，地球化学的研究正经历着从封闭体系、平衡状态、可逆过程向开放体系、非平衡状态和不可逆过程的非线性理论发展。

第一节　自然流体的化学平衡

这里讨论的自然流体主要指的是天然热水溶液，其基本性质在第7章中将详述。地球化学家常常把 NaCl-CO_2-H_2S-H_2O 体系（及其相应的边界体系和子体系如：NaCl-H_2O，CO_2-H_2O，NaCl-CO_2-H_2O，H_2S-H_2O 等）作为自然热液的模型。

一、高温高压下水的性质

当温度和压力高于一定值——临界点（374.15℃，22.11MPa）时，水的气-液两相的区别消失，成为超临界流体。纯水的 P-V-T 数据是精确测定高温高压下电解质水溶液状态方程的前提。

现已提出多种实验的和半经验的水的状态方程，如 Hilbert 等（1981）给出了高密度水流体的体积与压力的关系式：

$$\frac{V(P_0)-V(P)}{V(P_0)}=A\ \ln\frac{B+P}{B+P_0} \tag{4.1}$$

式中 A 和 B 是在一定温度下的常数，$V(P_0)$ 和 $V(P)$ 分别是参考压力和压力为 P 时的比容。Grigull (1982)[20]给出了不同温度和压力下水的比容和密度值，同时也给出了不同温度、压力下水的热力学性质。

超临界水有很多特殊的性质，如超临界水的粘度随温度升高将大幅度下降，仅为普通液态水的十分之一或更小，水的电导率随温度和密度升高而增加，在很高的温度压力下，水的电导率可与熔盐的相当，即为良导体，表明水的电离迅速增强。在高温和高密度条件下，水的电离相当强，如在 1 000℃和 10GPa 条件下，水的离子积的数量级为 10^{-2}，这是常温常压下的 10^{12}倍，水的离子积与温度和密度的关系如图 4.1 所示。

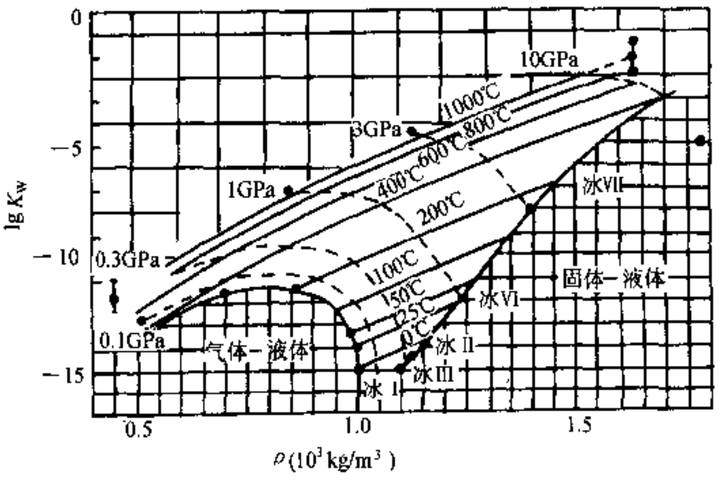


图 4.1　水的活度积（$K_w=a_{H^+}\cdot a_{OH^-}$）与压力和密度的关系

二、自然流体的化学类型

地下水以大气降水为主，氯化物水则与深部系统的活动有关，以氯化物为主，浓度通常小于 1mol/kg$_水$ 到 3mol/kg$_水$ 之间。当在 1～2km 深部的水热体系发生沸腾时，气体组分（CO_2，H_2S，CH_4 和 HCl 等）进入蒸气相，向上运移时与地下水相遇，这时蒸气凝聚于地下水中，形成蒸气加热的水溶液。当近地表 H_2S 被氧化成硫酸盐，形成酸性硫酸盐水溶液。当氯化物水溶液上升发生沸腾作用时，使溶液趋于中性，或形成相对稀的氯

化物溶液，在地下水文体系中，各种水可能发生混合作用，形成混合型的水，例如酸性-硫酸盐-氯化物溶液，富重碳酸盐的水溶液往往是溶解深部出溶的 CO_2 形成的。

自然流体的化学类型如表 4.1 所示：

表 4.1 自然流体的化学类型

溶液类型	pH 近似范围	主要阴离子
地下水	6～7.5	少量 HCO_3^-
氯化物水溶液	4～9	Cl^-，少量 HCO_3^-
氯化物-重碳酸盐水溶液	7～8.5	Cl^-，HCO_3^-
蒸气加热的水溶液	4.5～7	SO_4^{2-}，HCO_3^-，少量 Cl^-
酸性-硫酸盐水溶液	1～3	SO_4^{2-}，少量 Cl^-
酸性-硫酸盐-氯化物水溶液	1～5	Cl^-，SO_4^{2-}
重碳酸盐水溶液	5～7	HCO_3^-
稀氯化物水溶液	6.5～7.5	Cl^-，少量 HCO_3^-

三、自然流体的化学平衡计算

一般情况下，溶液中各种物质通过离解和络合作用形成不同的溶解类型，各溶解类型之间的平衡关系及图示方法可通过热力学方法计算，下面以 S-H_2O 体系为例说明其计算和图示的方法。

在 S-H_2O 体系中有五种溶解类型，即：SO_4^{2-}，HSO_4^-，H_2S^0，HS^- 和 S^{2-}。这五种溶解类型之间存在下面的反应关系：

$$HSO_4^- = SO_4^{2-} + H^+ \tag{4.2}$$

$$S_{(s)} + \frac{3}{2}O_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2H^+ \tag{4.3}$$

$$S_{(s)} + \frac{3}{2}O_2 + H_2O = HSO_4^- + H^+ \tag{4.4}$$

$$H_2S + \frac{1}{2}O_2 = S_{(s)} + H_2O \tag{4.5}$$

$$H_2S = HS^- + H^- \tag{4.6}$$

$$HS^- + 2O_2 + SO_4^{2-} + H^+ \tag{4.7}$$

$$H_2S + 2O_2 = SO_4^{2-} + 2H^+ \tag{4.8}$$

$$HS^- = S^{2-} + H^+ \tag{4.9}$$

$$S^{2-} + 2O_2 = SO_4^{2-} \tag{4.10}$$

$$H_2S + 2O_2 = HSO_4^- + H^+ \tag{4.11}$$

以上 10 个反应中只有 5 个是独立的，即反应（4.2）、（4.6）、（4.9）和反应（4.3）、（4.4）、（4.5）中任选一个加上反应（4.7）、（4.8）、（4.10）、（4.11）中任选一个，可联立求解，解出在一定条件下各溶解类型的浓度，也可以通过简单的计算做出其浓度分布的图示。

例如：反应（1），根据质量作用定律可写出：

$$\lg a_{SO_4^{2-}}+\lg a_{H^+}-\lg a_{HSO_4^-}=\lg K_2 \qquad (4.12)$$

式中 K 为平衡常数，此方程可改写为：

$$pH=-\lg K_2+\lg\frac{a_{SO_4^{2-}}}{a_{HSO_4^-}} \qquad (4.13)$$

当 $a_{SO_4^{2-}}=a_{HSO_4^-}$ 时，$pH=-\lg K_2$

在图 2 中划出这条线，并标以 2。

对反应（4.3）：

$$\lg a_{SO_4^{2-}}+\lg a_{H^+}-\frac{3}{2}\lg f_{O_2}-\lg a_{S_{(s)}}=\lg K_3 \qquad (4.14)$$

式中 $S_{(s)}$代表固态硫，所以 $\lg a_{S_{(s)}}=0$，因此有：

$$2pH=(-\lg K_3+\lg a_{SO_4^{2-}})-\frac{1}{2}\lg f_{O_2} \qquad (4.15)$$

当已知 $a_{SO_4^{2-}}$时，可在图 4.2 中划出这一直线方程并标以 3。用同样的方法，可在图 4.2 中划出代表反应（4.4）、（4.5）、（4.6）、（4.7）、（4.8）、（4.9）、（4.10）和（4.11）的线。

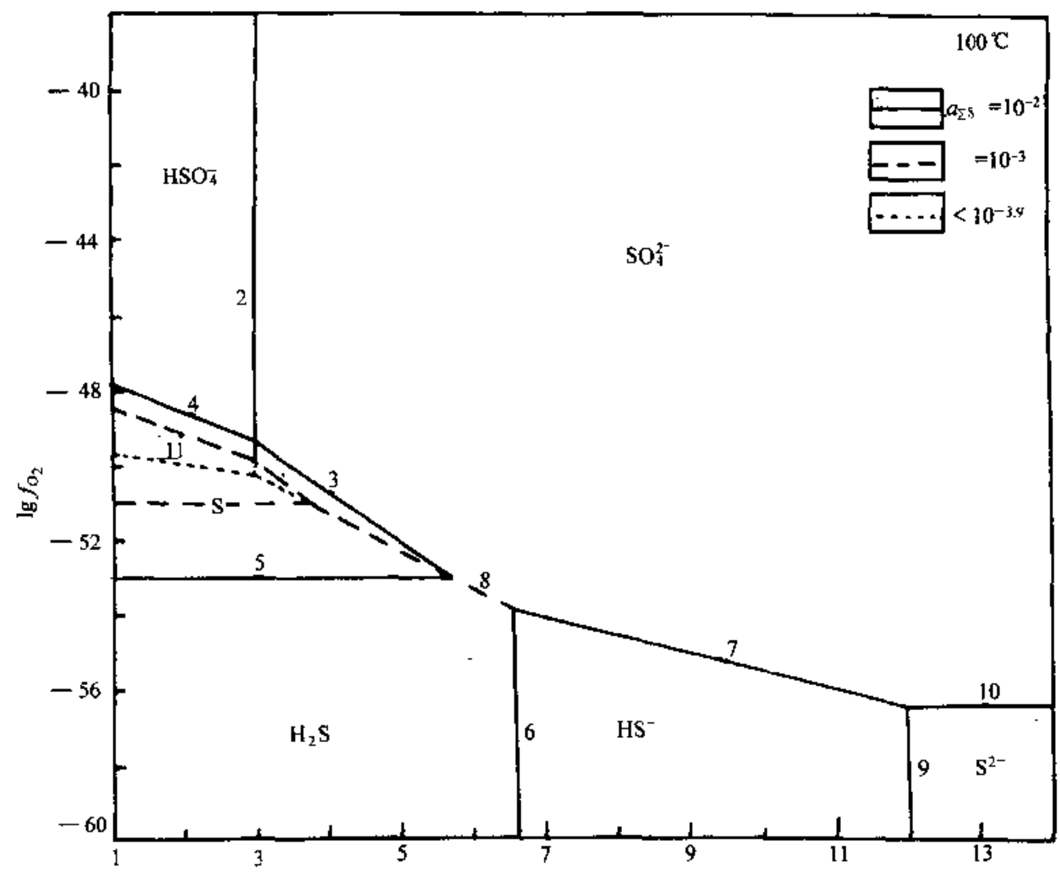


图 4.2 S-H_2O 体系的 $\lg f_{O_2}-pH$ 的化学图解

显然，在平衡线 2 的高 pH 部分和 3、7、8 和 10 以上的部分，溶液中的硫主要以 SO_4^{2-}

的形式存在。图 4.2 上的这一区域称为 SO_4^{2-} 的优势场。同样在图中分别有 HSO_4^-、H_2S、HS^-、S^{2-} 的优势场。当溶液中总硫的含量下降时，固态硫 $S_{(s)}$ 的稳定范围将缩小，直至消失，此时反应（4.10）与（4.9）的平衡线直接联接起来。当温度升高时，各反应平衡线也会出现相似的移动。

另一方面可用数值解法，根据上述讲到 S-H_2O 体系中的独立反应，可列出质量作用方程式（式中假定 $a_i=m_i$，下面将讨论活度系数），即反应式（4.2）、（4.6）、（4.9）三个和（4.5）、（4.7）、（4.8）、（4.10）、（4.11）中任选一个。由于固相硫的活度为 1，所以方程（4.2）和（4.3）一般不被选择。另外还需要一个质量守恒方程式，即在当条件改变时，各溶解类型的相对浓度会发生改变，但溶液中总硫的量不变，5 个方程如下：

$$\lg m_{SO_4^{2-}}-pH-\lg m_{HSO_4^-}=\lg K_2 \tag{4.16}$$

$$\lg m_{HS^-}-pH-\lg m_{H_2S}=\lg K_6 \tag{4.17}$$

$$\lg m_{SO_4^{2-}}-pH-\lg m_{HS^-}-2\lg f_{O_2}=\lg K_7 \tag{4.18}$$

$$\lg m_{S^{2-}}-pH-\lg m_{HS^-}=\lg K_9 \tag{4.19}$$

$$m_{SO_4^{2-}}+m_{HSO_4^-}+m_{H_2S}+m_{HS^-}+m_{S^{2-}}=\sum m_{\sum S} \tag{4.20}$$

解此方程组可求出在一定 pH 和 $\lg f_{O_2}$ 条件下硫的各溶解类型的浓度分布。图 4.3 是两个剖面。

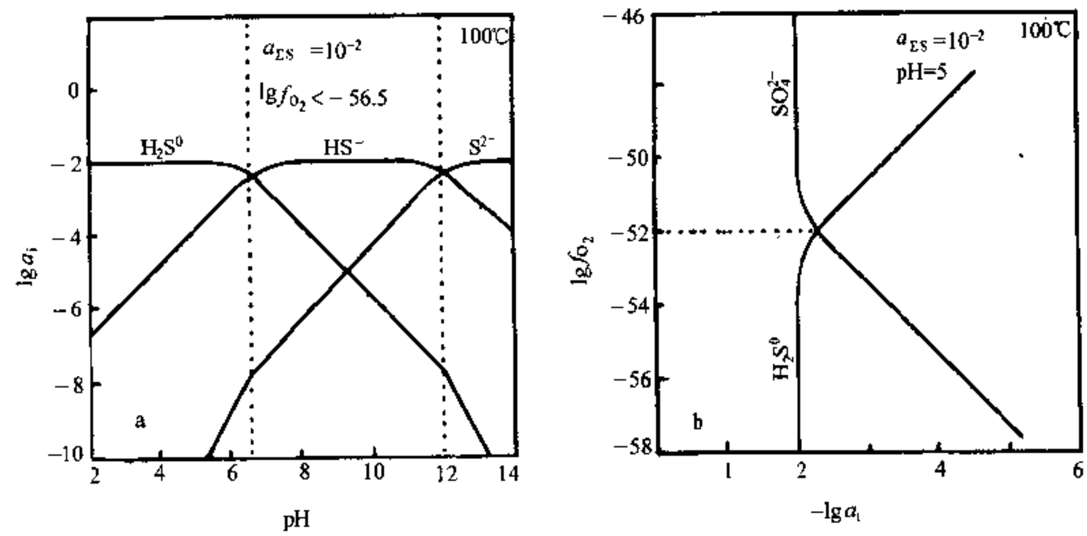


图 4.3 S-H_2O 体系中 S 的溶解类型的分布

a 氧逸度低于 S^{2-} 与 SO_4^{2-} 平衡条件时，还原硫各溶解类型的分布；

b 一定 pH 条件下氧化态硫与还原态硫溶解类型分布

四、活度系数

对于实际的自然溶液，需用活度代替浓度，以适用于有关的热力学公式。常用的计算方法是由 Helgeson 等（1974）[21,22] 改进的 Debye-Huckel 公式：

$$\lg\gamma_i=-\frac{AZ_i^2I^2}{1+\alpha_i^0BI^{1/2}}+bT \tag{4.21}$$

式中 γ_i 为活度系数，定义为：$a_i=\gamma_i \cdot m_i$，A 和 B 为与水的电离性质有关的常数（表 4.2 和表 4.3），b 为偏差函数（表 4.4），I 为溶液的离子浓度，定义为：$I=\frac{1}{2}\sum m_i Z_i^2$，$m_i$ 为第 i 种溶解类型的摩尔浓度，Z_i 为其电荷数，a_i^0 为表示离子大小的参数（表 4.5）。

表 4.2　计算活度系数公式中的 A 值（$kg^{1/2}mol^{-1/2}$）

t (℃)	压力 (kbar)							
	SAT	0.5	1	1.5	2	3	4	5
25	0.5092	0.4980	0.4882	(0.4807)	(0.4730)	(0.4606)	(0.4505)	(0.4417)
50	0.5336	0.5280	0.5096	(0.5013)	(0.4925)	(0.4784)	(0.4670)	(0.4570)
75	0.5639	0.5486	0.5353	(0.5251)	(0.5149)	(0.4987)	(0.4860)	(0.4748)
100	0.5998	0.5809	0.5649	0.5522	0.5402	0.5214	0.5070	0.4947
125	0.6416	0.6177	0.5983	0.5828	0.5686	0.5463	0.5299	0.5161
150	0.6898	0.6592	0.6352	0.6168	0.5998	0.5732	0.5541	0.5387
175	0.7454	0.7057	0.6756	0.6538	0.6334	0.6016	0.5795	0.5621
200	0.8099	0.7576	0.7196	0.6934	0.6692	0.6315	0.6057	0.5863
225	0.8860	0.8159	0.7673	0.7353	0.7068	0.6625	0.6327	0.6111
250	0.9785	0.8822	0.8192	0.7795	0.7461	0.6946	0.6605	0.6366
275	1.0960	0.9595	0.8762	0.8263	0.7873	0.7280	0.6894	0.6629
300	1.2555	1.0529	0.9398	0.8766	0.8308	0.7630	0.7195	0.6905
325	1.4943	1.1705	1.0126	0.9317	0.8774	0.8001	0.7515	0.7198
350	1.9252	1.3267	1.0981	0.9934	0.9282	0.8399	0.7857	0.7513
375		1.5464	1.2007	1.0639	0.9845	0.8832	0.8228	0.7854
400		1.8789	1.3262	1.1453	1.0476	0.9305	0.8632	0.8225
425		2.4301	1.4811	1.2402	1.1188	0.9823	0.9069	0.8625
450		3.3553	1.6723	1.3504	1.1988	1.0384	0.9536	0.9049
475		4.5059	1.9065	1.4768	1.2873	1.0977	1.0017	0.9480
500		5.5075	2.1872	1.6181	1.3822	1.1575	1.0485	0.9889
525			(2.5092)	(1.7685)	(1.4782)	(1.2127)	(1.0890)	(1.0228)
550			(2.8476)	(1.9151)	(1.5648)	(1.2551)	(1.1158)	(1.0428)
575			(3.1486)	(2.0366)	(1.6259)	(1.2735)	(1.1199)	(1.0406)
600			(3.3281)	(2.0960)	(1.6400)	(1.2556)	(1.0919)	(1.0081)

（引自 Helgeson and Kirkham，1974）　SAT 为水的饱和蒸汽压，下同

表 4.3　计算活度系数公式中的 B 值（$kg^{1/2}mol^{-1/2}cm^{-1}$）$\times 10^{-8}$

t (℃)	压力 (kbar)							
	SAT	0.5	1	1.5	2	3	4	5
25	0.3283	0.3282	0.3281	(0.3281)	(0.3280)	(0.3297)	(0.3297)	(0.3280)
50	0.3325	0.3321	0.3317	(0.3315)	(0.3312)	(0.3308)	(0.3306)	0.3304)
75	0.3371	0.3364	0.3358	(0.3353)	(0.3349)	(0.3342)	(0.3337)	0.3334
100	0.3422	0.3411	0.3402	0.3395	0.3388	0.3378	0.3372	0.3366
125	0.3476	0.3461	0.3448	0.3439	0.3430	0.3416	0.3407	0.3401
150	0.3533	0.3512	0.3496	0.3483	0.3472	0.3455	0.3443	0.3435
175	0.3592	0.3565	0.3544	0.3528	0.3514	0.3493	0.3479	0.3469
200	0.3655	0.3618	0.3592	0.3572	0.3556	0.3530	0.3514	0.3503
225	0.3721	0.3673	0.3629	0.3616	0.3596	0.3566	0.3547	0.3535
250	0.3792	0.3729	0.3686	0.3658	0.3635	0.3601	0.3580	0.3567

续表 4.3

t (℃)	压力 (kbar)							
	SAT	0.5	1	1.5	2	3	4	5
275	0.3871	0.3787	0.3733	0.3699	0.3673	0.3634	0.3611	0.3598
300	0.3965	0.3850	0.3780	0.3739	0.3710	0.3667	0.3643	0.3629
325	0.4085	0.3921	0.3829	0.3780	0.3747	0.3700	0.3674	0.3661
350	0.4256	0.4004	0.3882	0.3822	0.3784	0.3734	0.3707	0.3694
375		0.4104	0.3940	0.3867	0.3823	0.3769	0.3741	0.3729
400		0.4230	0.4004	0.3915	0.3865	0.3806	0.3777	0.3766
425		0.4386	0.4076	0.3968	0.3909	0.3845	0.3815	0.3804
450		0.4548	0.4154	0.4024	0.3956	0.3885	0.3853	0.3843
475		0.4625	0.4237	0.4083	0.4004	0.3924	0.3890	0.3880
500		0.4620	0.4321	0.4141	0.4050	0.3960	0.3923	0.3912
525			(0.4397)	(0.4193)	(0.4089)	(0.3986)	(0.3944)	(0.3932)
550			(0.4454)	(0.4231)	(0.4113)	(0.3995)	(0.3948)	(0.3934)
575			(0.4472)	(0.4240)	(0.4109)	(0.3978)	(0.3924)	(0.3907)
600			(0.4428)	(0.4203)	(0.4064)	(0.3922)	(0.3963)	(0.3842)

引自 Helgeson and Kirkham (1974)[22]

表 4.4 偏差函数 b 的值

t (℃)	25	50	100	150	200	250	300
b	0.041	0.043	0.046	0.047	0.047	0.036	0

在 NaCl 溶液中，引自 Helgeson (1969)[25]

表 4.5 某些离子的 a_i^0 值 (×10⁸)

a_i^0	某些 1 价离子
9	H^+
8	$(C_3H_7)_4N^+$
7	$(C_3H_7)_3NH^+$
6	Li^+
5	$CHCl_2COO^-$
4	Na^+, $CdCl_2^-$, ClO_2^-, HCO_3^-, H_2PO_4, HSO_3^-, $H_2ASO_4^-$, $C_2H_5NH_3^+$
3	OH^-, F^-, CNS^-, CNO^-, HS^-, ClO_3^-, ClO_4^-, BrO_3^-, IO_4, MnO_4^-, K^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, NO_3^-, Pb^+, Cs^+, NH_4^+, Tl^+, Ag^+, $HCOO^-$, $H_{2(citrate)}^-$, $CH_3NH_3^+$, $(CH_3)_2NH_2$
	2 价离子
8	Mg^{2+}, Be^{2-}
7	$(CH_2)_5(COO)_2^{2-}$
6	Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}
5	Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ra^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, S^{2-}, $S_2O_4^-$, WO_4^{2-}, Pb^{2+}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, MoO_4^{2-}, $CO(NH_3)_5Cl^{2+}$, $Fe(CH)_5NO^{2-}$, $H_2C(COO)^{2-}$
4	Hg^{2+}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, CrO_4^{2-}, HPO^{2-}, $S_2O_6^{2-}$
	3 价离子
9	Al^{3-}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, In^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}
4	PO_4^{3-}, $Fe(CN)_6^{3-}$, $Cr(NH_3)_6^{3+}$, $Co(NH_3)_5H_2O^{3+}$, $Co(NH_3)_6^{3+}$

	4 价离子
11	Th^{4+}, Zn^{4-}, Ce^{4+}, Sn^{4+}
6	$Co(S_2O_3)(CH)_5^{4-}$
5	$Fe(CH)_6^{4-}$
	5 价离子
9	$Co(S_2O_3)_2(CH)_4^{5-}$

引自 Nordstrom and Munog(1985)[42]

五、溶液相与气相的分离

当地壳内部流体上升时或运移迁到构造裂隙等条件时，由于压力的降低，将发生沸腾作用，使溶液-气相分离，挥发份将向气相富集。挥发份在液相和气相分布的情况可由下式计算：

$$C_0/C_1=1+Y\ (B-1) \tag{4.22}$$

式中：C_0 为某挥发份在溶液中的原始含量

C_l 为该挥发份在液-气相分离后在液相中的浓度

Y 为转变为气相的质量分数（$X+Y=1$，X 为保留在液相的质量分数）

B 为气相分配系数（见表 4.6），$B=C_v/C_l$（C_v 为挥发份在液-气相分离后在气相中的浓度）

表 4.6　某些挥发份的分配系数

$\lg B_{NH_3}=1.4113-0.00292t$	$\lg B_{CH_4}=6.0783-0.01383t$
$\lg B_{H_2S}=4.0547-0.00981t$	$\lg B_{H_2}=6.2283-0.01403t$
$\lg B_{CO_2}=4.7593-0.01092t$	$\lg B_{N_2}=6.4426-0.01416t$

引自 Henley 等（1984）[27]

以上是简单一次分离的情况，当分离是多步发生且一步分离后形成的气相即移出，此时可按下式计算挥发份的分配关系：

$$C_1/C_0=[1/\ (1+Y\ (B'-1))]^n \tag{4.23}$$

式中 B' 为多次分离的平均分配系数。当气相的质量分数较小时，可用瑞利（Rayleigh）分馏公式来近似多步分离的情况：

$$C_1/C_0=e^{-B'}Y \tag{4.24}$$

作为一个例子，表 4.7 列出了 260℃时的原始溶液发生一步分离时，CO_2 在液-气相之间分配的情况。由表中可看出，当溶液总质量的 1%分离出来变为气相时，溶液中的 CO_2 的浓度减小了 48%。由于液-气相分离要消耗能量，溶液的温度必然随着气相的分离而降低。表中列出的分离时的各种参数，是根据有关热物理参数算出的（详见 Henley et al.，1984）[27]。

液-气相分离作用一般发生在开放体系，这对矿床的形成和矿床分带有重要意义，液-气相的分离将改变溶液的成分和性质，对成矿物质的迁移和沉淀产生重要的影响，以 CO_2 在分离时对液相 pH 的影响为例。

表 4.7 液-气相分离时 CO_2 在液、气相之间的分配

t (℃)	$\sum Y$	B_{CO_2}	C_l	C_V	C_l/C_V
260	—	83	500.0	—	1.0
256	0.01	92	262.0	24104.0	0.524
253	0.02	99	168.9	16721.1	0.337
250	0.03	107	119.5	12802.8	0.239
240	0.057	138	57.0	7828.9	0.114
220	0.103	227	20.5	4675.8	0.041
200	0.146	376	9.0	3372.0	0.018

CO_2 从溶液中移出，是以下列反应为依据的：

$$HCO_3^- + H^+ = CO_{2(g)} + H_2O$$

当 CO_2 移出时，伴随着溶液中 H^+ 的减少，溶液的 pH 值将增加。假定液-气分离发生在 250℃到 245℃，约 50%的 CO_2 移入气相，移出的蒸气量约为整个溶液量的 1%，此反应在 250℃与 245℃的平衡常数相差很小，假定相等，则有：

$$pH_2 - pH_1 = \lg\left(\frac{m^1_{HCO_3^-}}{m^2_{HCO_3^-}}\right) = \lg 2 = 0.3$$

即 50%CO_2 的移出，将使溶液的 pH 值增加 0.3 个单位。

第二节 矿物溶解度及元素在流体中存在形式的热力学

矿物在热液中的溶解度是热液运移成矿元素能力的直接判据，也是环境科学和水热合成晶体的基础知识。热力学计算方法是研究矿物在热液中溶解度最简便的方法。本节以方铅矿为例，讨论金属矿物在成矿流体中的溶解度的计算方法及其影响因素。

方铅矿在热液中简单的溶解形式如下：

$$PbS + 2H^+ = Pb^{2+} + H_2S \tag{4.25}$$

根据质量作用定律，Pb^{2+} 的浓度可由下式计算：

$$m_{Pb^{2+}} = \frac{K_{25} a^2_{H^+}}{m_{H_2S} + \gamma_{Pb^{2+}}} \tag{4.26}$$

Pb^{2+} 在溶液中可与多种配位体形成配合物，最常见的是氯的配合物和硫氢根配合物，配合反应如下：

$$Pb^{2+} + Cl^- = PbCl^+ \tag{4.27}$$

$$Pb^{2+} + 2Cl^- = PbCl_2^0 \tag{4.28}$$

$$Pb^{2+} + 3Cl^- = PbCl_3^- \tag{4.29}$$

$$Pb^{2+} + 4Cl^- = PbCl_4^{2-} \tag{4.30}$$

$$Pb^{2+} + 3HS^- = Pb(HS)_3^- \tag{4.31}$$

$$Pb^{2+} + 2HS^- = Pb(HS)_2^0 \tag{4.32}$$

$$Pb^{2+} + 3HS^- + H^+ = PbS(H_2S)_2^0 \tag{4.33}$$

由质量作用定律，可计算出各配合物的浓度，如：

$$m_{PbCl^+}=m_{Pb^{2+}}\cdot\frac{K_{27}m_{Cl^-}\cdot\gamma_{Cl^-}\cdot\gamma_{Pb^{2+}}}{\gamma_{PbCl^-}} \tag{4.34}$$

根据同样的方法，可把上述反应中各种配合物的浓度计算出来。溶液中铅的总浓度可写作：

$$\begin{aligned}\sum m_{Pb}&=m_{Pb^{2+}}+m_{PbCl^+}+m_{PbCl_2^0}+m_{PbCl_3^-}+m_{PbCl_4^{2-}}+m_{Pb(HS)_3^-}+m_{Pb(HS)_2^0}+m_{PbS(H_2S)_2^0}\\&=m_{Pb}{}^{2+}\cdot\left[1+\frac{K_{27}m_{Cl^-}\cdot\gamma_{Cl^-}\cdot\gamma_{Pb^{2+}}}{\gamma_{PbCl^+}}+\frac{K_{28}\ (m_{Cl^-}\cdot\gamma_{Cl^-})^2\cdot\gamma_{Pb^{2+}}}{\gamma_{PbCl_2^0}}+\right.\\&\left.\frac{K_{29}\ (m_{Cl^-}\cdot\gamma_{Cl^-})^3\cdot\gamma_{Pb^{2+}}}{\gamma_{PbCl_3^-}}+\frac{K_{30}\ (m_{Cl^-}\cdot\gamma_{Cl^-})^4\cdot\gamma_{Pb^{2-}}}{\gamma_{PbCl_4^{2-}}}+\cdots\right]\end{aligned} \tag{4.35}$$

另一方面溶液中的 Cl^- 和 HS^- 等离子的浓度也都是溶液物理化学条件的函数，因此在上述计算过程中还需考虑到以下配位体的有关反应：

$$HCl^0=H^++Cl \tag{4.36}$$

$$NaCl^0=Na^++Cl^- \tag{4.37}$$

$$H_2S^0=H^++HS^- \tag{4.38}$$

$$HS^-=H^++S^{2-} \tag{4.39}$$

$$H_2S+2O_2=SO_4^{2-}+2H^+ \tag{4.40}$$

把这些反应的质量作用定律方程与上述各方程联立求解，同时还需要考虑到系统中的质量守恒和溶液的电中性条件。综合以上各种因素，计算矿物溶解度的公式概括如下：

$$\text{质量作用定律方程：}\prod_i m_i^{\nu_{i,j}}\cdot\gamma_i^{\nu_{i,j}}=K_j \tag{4.41}$$

$$\text{质量守恒方程：}\sum b_{i,e}\cdot m_i=M_e \tag{4.42}$$

$$\text{溶液电中性条件：}\sum Z_i\cdot m=0 \tag{4.43}$$

式中 m_i 为第 i 溶解类型的摩尔克分子浓度；γ_i 为第 i 溶解类型的活度系数；$\nu_{i,j}$为第 i 溶解类型在第 j 个反应中的化学计量系数，依惯例，反应物取负值，产物取正值；K_j 为第 j 个反应的平衡常数；$b_{i,e}$为第 e 种元素在第 i 溶解类型中的组成系数；M_e 为第 e 种元素在系统中的总量；Z_i 为第 i 溶解类型的电荷数。

解这一组联立方程，可求出矿物在溶液中各种不同条件下的溶解度以及各种溶解类型的浓度分布情况，以确定有关元素迁移的条件、形式和沉淀的条件等。

对于方铅矿，考虑到铅在溶液中基本是氯的配合物和硫氢根的配合物，根据上述联立方程求解得出的部分结果列于表 4.8 和图 4.4、4.5、4.6 和 4.7。

表 4.8　铅的各溶解类型在溶液中的分布

溶解类型	Pb^{2+}	$PbCl^+$	$PbCl_2^0$	$PbCl_3^-$	$PbCl_4^{2-}$	$Pb(HS)_3^-$	$Pb(HS)_2^0$	$PbS(H_2S)_2^0$
浓度 lg(mol/l)	−8.01	−6.41	−5.47	−5.26	−7.22	−12.93	−7.39	−9.93

计算条件：pH=3.8，t=200℃，$\lg f_{O_2}=-38.8$，$\lg\sum a_s=-2$，盐度 S=2

由图 4.4 可看出，在较氧化和酸性条件下，铅的氯配合物占优势；在较还原和碱性条件下，铅的硫氢根配合物占优势。图 4.5 是不同温度和不同的 Cl 浓度条件下，各种铅的氯配合物分布情况。图 4.6 是方铅矿溶解度在 $\lg f_{O_2}$和 pH 坐标平面上的等值线图，由图中可看出，在氧化条件下和在还原条件下（以氧化态溶解硫和还原态溶解硫平衡线为

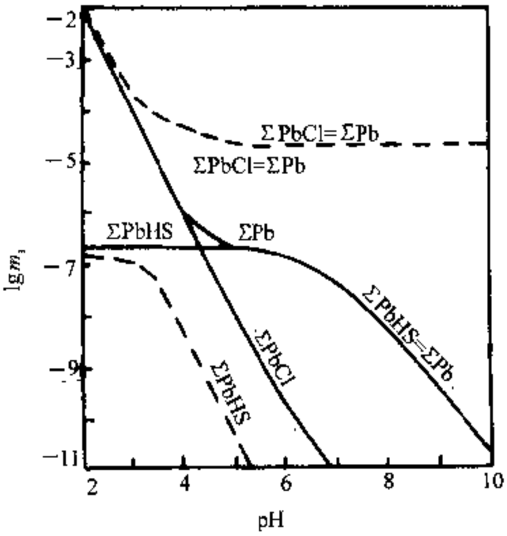


图 4.4　铅的各组溶解类型的浓度分布
（计算条件同表 4.8）
$\sum$ PbCl 为溶液中铅的氯配合物的总浓度；$\sum$ PbHS 为溶液中铅的硫氢配合物的总浓度；$\sum$ Pb 为溶液中铅的总浓度；
实线 $\lg f_{O_2}=-43$；虚线 $\lg f_{O_2}=-38$

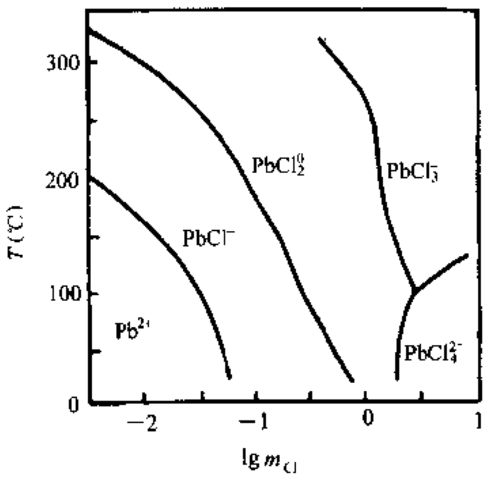


图 4.5　铅的氯配合物的分布

分界线），控制方铅矿溶解度的因素不同。在还原条件下，方铅矿溶解度与氧逸度无关，pH 增加，其溶解度减小；相反，在氧化条件下，方铅矿溶解度与 pH 无关，氧逸度增加，其溶解度增加。当温度增加时，方铅矿的溶解度增加（图 4.7）。由以上的分析可看出，相对氧化、酸性、高温情况下，方铅矿的溶解度增加，是铅活化迁移的条件。相反，相对还原、中性到碱性和较低温度是铅沉淀形成方铅矿的条件。

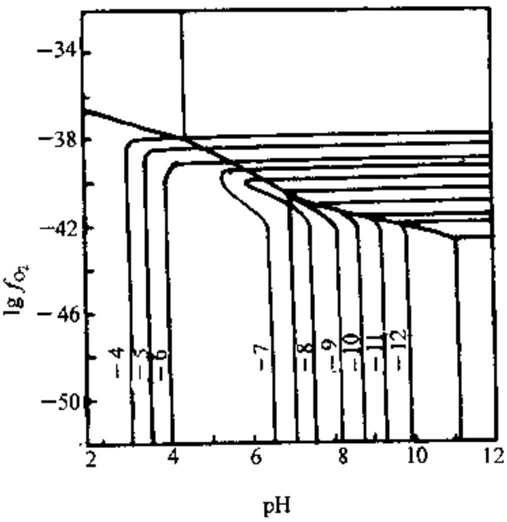


图 4.6　方铅矿溶解度等值线的 $\lg f_{O_2}$-pH 关系
$t=200$℃；$\lg \sum a_s=-2$；盐度=2；
图中细线上的数字为 $\lg \sum m_{Pb}$ (mol)

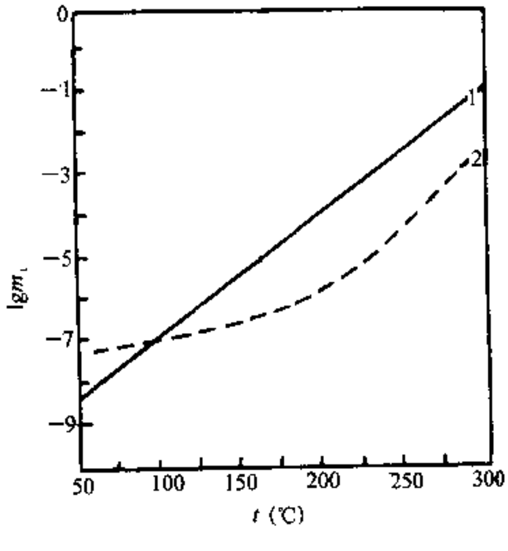


图 4.7　温度对方铅矿溶解度的影响
$\lg \sum a_s=-2$，pH=4；1 $a_{H_2S}=a_{SO_4^{2-}}$，缓冲剂条件；2 黄铁矿-磁黄铁矿缓冲剂条件

由以上讨论可看出，计算矿物溶解度的关键是了解相关元素在热液流体中存在的形式及相应配合物稳定性的平衡常数。通常获取矿物溶解后其溶解物在溶液中存在的形式及溶解反应的平衡常数的方法主要是“溶解度法”，即通过水热平衡实验测定矿物的溶解度数据，推算反应的平衡常数，其基本原理是反演上述由热力学数据计算矿物溶解度的过程。

Crerar等（1976，1978，1985）[12,13,14]有关黄铜矿＋斑铜矿＋黄铁矿组合在NaCl和$NaHS+H_2S$溶液中的溶解度研究和黄铁矿＋磁黄铁矿＋磁铁矿在NaCl溶液中溶解度研究是良好的范例。他们强调了溶解度测定除应具有精度的要求外，还必须是从完全限定的热力学体系中得到的，即用吉布斯相律确定进行溶解度研究时限定体系所必须测定或控制的参数数目。例如在黄铜矿＋斑铜矿＋黄铁矿组合溶解度的研究中，吉布斯相律可写成：

$$f+\Psi=c+2$$

式中f为自由度，c为体系的独立组分数，Ψ为相数。因溶解度测定是研究溶液的化学状态，故$\Psi=1$，在该体系中组分数为7（即铜、铁、氢、氧、氯、硫和钠七种元素），这样$f=8$，即在实验过程中有8个变量需要控制，他们是：温度、压力和NaCl的浓度可直接控制或测量，铜铁的总浓度可分析测定，f_{O_2}和f_{S_2}可通过缓冲技术控制，pH可通过缓冲技术控制，也可以根据溶液的成分、温度、压力和挥发份的逸度计算。

我国曾贻善等（1989）[54]用可在高温高压下取样的高压釜测定了赤铁矿在磁铁矿＋赤铁矿缓冲条件下的溶解度，获得了铁的某些氢氧根配合物的存在形式、相应的平衡常数和生成自由能数值。

由溶解度实验数据推算配合物反应平衡常数，不仅文献中有较多的工作，在方法上已很成熟。

第三节　矿物相平衡

矿物相平衡研究主要解决矿物，更重要的是矿物共生组合形成的物理化学条件，这个问题往往从两个角度考察。一方面是在给定的物理化学条件下，哪些矿物组合（包括流体相）是稳定存在的？另一方面，给定的矿物组合是在什么样的物理化学条件下产生的？热力学相平衡计算及作图的方法是研究矿物相平衡关系有力的工具。矿物相平衡计算一般来说有三种方法：

1. 平衡常数法，即利用单变反应的平衡常数，计算单变反应平衡线的条件与位置。此方法用于简单体系最为方便。

2. 化学位相等的方法，即当两个或多个共存相达到平衡时，某一组分在各相中的化学位相等，由此可计算出各相共存的平衡条件及组成关系。此方法常用于有固溶体矿物的体系。

3. 自由能最小原理法，即当一体系处于平衡态时，应是自由能最小的状态，由此条件可确定体系中哪些相是稳定的，各相的组成及相对的量。该方法计算一般较复杂，适用于复杂的多组分多相体系，以上三种方法基础是一样的。其中一个条件满足，其它两个一定成立，如体系所有相的反应都达到平衡时，体系的自由能一定最小，同一组分在

各相的化学位一定相等。当前由于计算机和计算技术的发展，使复杂体系相图计算的计算机自动化成为现实。目前有多种大型的相平衡计算软件，这些软件大都功能齐全，即可以在给定一个体系的情况下计算出（大多有绘图功能）该体系在一定条件下的相关系，同时，如果给出相平衡实验资料，可优化出有关相的热力学资料，包括固溶体参数等。

本节主要介绍平衡常数法，并通过几个例子说明其原理和方法。

一、自由能曲面及其在空间中的相交——相图及相界面的实质

以 G-T-P 空间为例，对任一稳定的矿物组合（可以是单一矿物相，下同），在 G-T-P 空间上其吉布斯自由能表达式为：

$$dG=-SdT+VdP \tag{4.44}$$

在一定的 P、T 条件下，S 和 V（他们都是态函数）都是单值，所以对一稳定的矿物组合的自由能在 G-T-P 空间内将是一个单值、连续且不与 G、P 或 T 轴平行的曲面，叫做吉布斯自由能曲面，简称自由能面。

由上式可得：

$$(\partial G/\partial T)_P=-S \tag{4.45}$$

$$(\partial G/\partial P)_T=V \tag{4.46}$$

由于 S 和 V 总是有限的正值，因此对于任一稳定的矿物组合，当 P 一定时，在 G-T 截面上将得到一条斜率永远是有限负值的连续曲线，而当 T 一定时，在 G-P 截面上将得到一条斜率永远是有限正值的连续曲线，即自由能曲面不会卷曲。就单体系而言，相关的自由能面相交于一条曲线，或三个面相交于一点，均须满足只能相交一次的条件，也就是每两个相关的自由能面只能有唯一的一条连续交线，每三个只能有唯一的一个交点。这种交线即为单变反应曲线，它在 P-T 平面上的垂直投影就是相图的单变 P-T 曲线，交点就是无变度点。

当两个自由能面在 G-P-T 空间相交时，在交线以外的地方，必然一个面在上方，一个面在下方。所以在相同 P-T 条件下，总是一个双变组合的自由能比另一个低，故前者比后者稳定。就一个自由能面在相交线的一侧处于较低位置，另一侧必然处于较高位置，即一个矿物组合在交线的一侧为稳定的组合，在另一侧则为不稳定（或亚稳）的组合。以上情况在 P-T 平面上的投影则表现为：一个矿物组合在单变线的一侧为稳定，在另一侧为亚稳定的；一条单变线在不变点的一侧稳定的，在另一侧则是亚稳定的。

二、质量作用定律

质量作用定律的含义是：当一反应达到平衡时，各物种的活度积是一个常数，称为平衡常数，表达式如下：

$$\sum_i \lg(m_i^{\nu_i}\cdot\gamma_i^{\nu_i})=\lg K \tag{4.47}$$

式中 K 为平衡常数，m_i 为第 i 物质的浓度（可以是 i 组分在某固相中的浓度，在溶液中的浓度或在气相中的分压），γ_i 为其活度（或逸度）系数，ν_i 为其反应计量系数，规定产物

为正，反应物为负。

平衡常数可由标准反应自由能计算：

$$RT\ln K\ (T,\ P)\ =-G_r^0\ (T,\ P) \tag{4.48}$$

标准反应自由能由参加反应的各物质的标准自由能求得：

$$\Delta G_r^0(T,P) = \sum_i \nu_i \Delta G_i^0(T,P) \tag{4.49}$$

式中 ΔG_i^0 $(T,\ P)$ 为第 i 相的标准自由能，ν_i 同前。

对于固相：

$$\Delta G_i^0(T,P) = \Delta G_i^0(T,l) + \int_1^P V_s(T,P)\mathrm{d}P \tag{4.50}$$

在地壳的温压条件下，由于随深度的变化，温度提高使矿物体积的膨胀与压力增加使矿物体积的减小，大部分可抵消，因此为了简化计算，在地壳的温压范围内，可用 25℃和 1bar 条件下的矿物标准体积近似任意温压下的体积，即：

$$V_s\ (T,\ P)\ \approx V_s^0\ (25,\ 1) \tag{4.51}$$

这种近似引起的误差相对来说较小，通过 20 几种常见造岩矿物的计算一般小于 1%，但当温度和压力升高时，这种近似将不再适用。

温度升高引起自由能的变化可由比热的积分求得，计算公式如下：

$$\Delta G_i^0(T,1) = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T C_p^0 \mathrm{d}T - T \cdot S_{298}^0 - T \cdot \int_{298}^T C_p^0 \mathrm{d}\ln T \tag{4.52}$$

在大多数情况下，C_p^0 表达为：

$$C_p^0 = a + bT + cT^{-2} \tag{4.53}$$

式中 a、b、c 为拟合有关实验得到的比热系数。

1. Fe-Si-O_2-S_2 体系

以该体系为例说明固-气相反应的逸度-逸度图的作法。

该体系中存在以下独立反应：

$$S_2 = 2S \tag{4.54}$$

$$Fe + \frac{1}{2}S_2 = FeS \tag{4.55}$$

$$FeS + \frac{1}{2}S_2 = FeS_2 \tag{4.56}$$

$$2Fe + SiO_2 + O_2 = Fe_2SiO_4 \tag{4.57}$$

$$3Fe_2SiO_4 + O_2 = 2Fe_3O_4 + 3SiO_2 \tag{4.58}$$

$$Fe_2SiO_4 + S_2 = 2FeS + SiO_2 + O_2 \tag{4.59}$$

$$3FeS + 2O_2 = Fe_3O_4 + \frac{3}{2}S_2 \tag{4.60}$$

$$3FeS_2 + 2O_2 = Fe_3O_4 + 3S_2 \tag{4.61}$$

$$2FeS_2 + \frac{3}{2}O_2 = Fe_2O_3 + 2S_2 \tag{4.62}$$

$$2Fe_3O_4 + \frac{1}{2}O_2 = 3Fe_2O_3 \tag{4.63}$$

以 25℃，10^5Pa 恒温剖面为例，对反应 4.55 有：$\lg K_{55}=\frac{1}{2}\lg f_{S_2}=-24.1$，在图 4.8 中为平行于横坐标的一条直线，同理，对于反应 4.54 和 4.56 也是平行于 $\lg f_{O_2}$轴的直线。反应 4.57 和 4.58 则与硫逸度无关，是平行于纵坐标的直线。反应 4.59 情况有点变化，$\lg K_{59}=\lg f_{O_2}-\lg f_{S_2}$，为斜率为 1 的直线方程。由于 $\lg K_{59}$已知，在图 4.8 中划出。其余反应基本都可以照此做出。由图中可看出，图被一些点和线分割为多个区域，其中点称为不变点，在我们研究的体系条件下为三相点。如 A 点为铁、橄榄石和磁黄铁矿共存，点 B 为橄榄石、磁铁矿和磁黄铁矿共存等。图中的线为单变反应线，在单变反应上，两相共存，如在 B 和 C 点之间的线为磁黄铁矿和磁铁矿共存。图中被单变线分割的区域称为双变区，每个区域内一相稳定，如黄铁矿、磁黄铁矿、磁铁矿和橄榄石等各自的稳定区域。

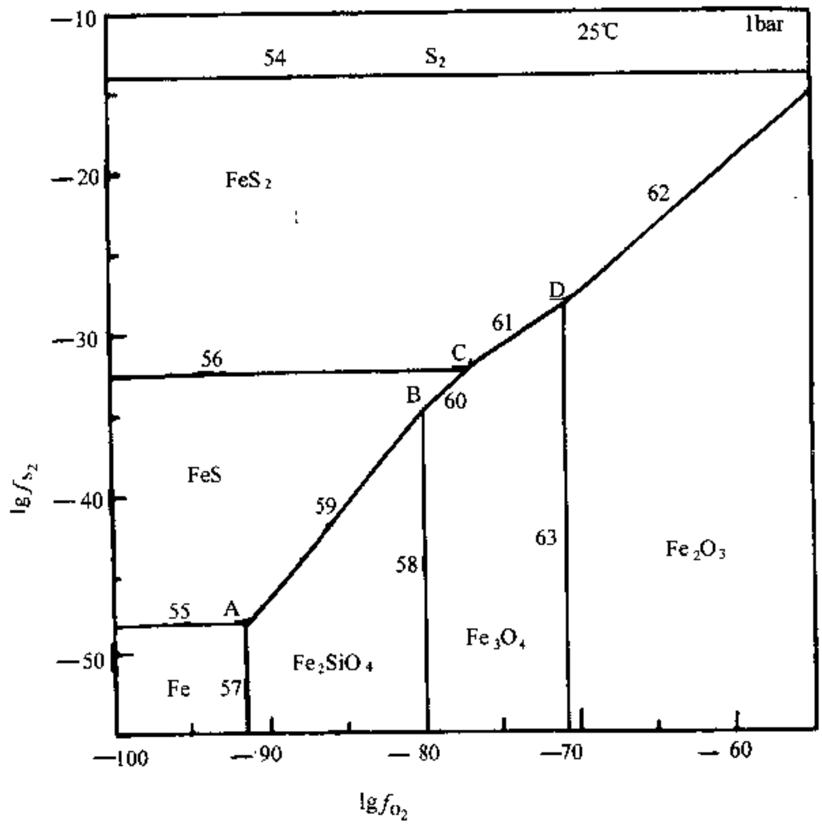


图 4.8 Fe-Si-O_2-S_2 体系的相图

在计算和作图过程中都假定了面相的活度为 1，对有些矿物而言，在自然界产出较纯，这个假定带来的误差不大，但对另一些矿物，如磁黄铁矿、橄榄石等则需根据其具体成分，在相应的质量作用定律方程中代入其活度项（活度与组成的关系将在下节叙述）。

Toulmin 和 Barton（1964）[51]给出了磁黄铁矿中组成与生成时的硫逸度关系如下：

$$\lg f_{S_2}=(70.03-85.83x)(1000/T-1)+39.3(1-0.9981x)^{0.5}-11.91 \quad (4.64)$$

式中 x 为 FeS 在磁黄铁矿中的摩尔分数。

另一个典型的例子是共存的磁铁矿-铁尖晶石固溶体(Fe_3O_4-Fe_2TiO_4)和钛铁矿-赤铁矿固溶体($FeTiO_3$-Fe_2O_3)的组成确定其形成的氧逸度和温度条件。Spencer 和 Liudsly (1981)[49]给出了由共存的磁铁矿和钛铁矿的成分确定其生成温度和氧逸度的方法。如图 4.9 所示，图中符号 U 后面的数字为磁铁矿中钛尖晶石的摩尔百分数，I 后面的数字为钛铁矿中钛铁矿的摩尔百分数。

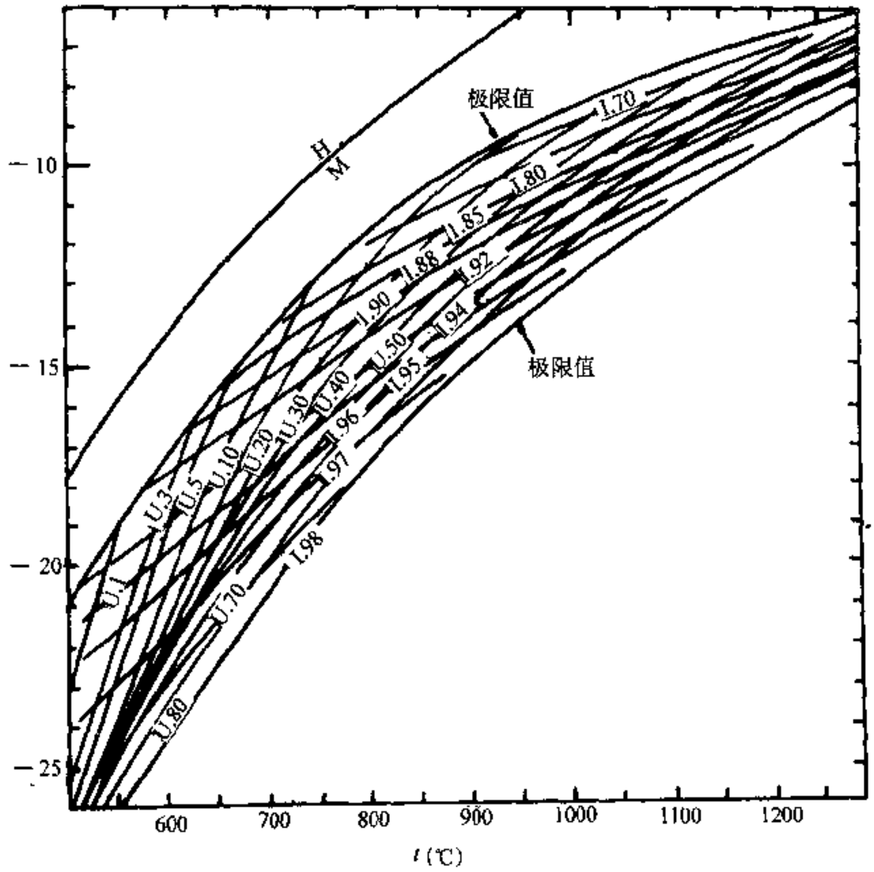


图 4.9 共存磁铁矿和钛铁矿固溶体的温度-氧逸度图

H 赤铁矿；M 磁铁矿

2. Fe-O_2-S_2-H_2O 体系

此体系说明 $\lg f_{O_2}$-pH 图（或 Eh-pH 图）的做法。首先根据第一节介绍的方法，做出硫的各种溶解类型的优势场，然后考虑各矿物相的稳定关系。该体系中，在一定的条件下，稳定的矿物相有四相，即磁黄铁矿、黄铁矿、磁铁矿和赤铁矿，其平衡关系如下：

$$FeS+\frac{1}{2}O_2+H_2S^0=FeS_2+H_2O$$
$$(FeS+\frac{1}{2}O_2+HS^-+H^+=FeS_2+H_2O) \tag{4.65}$$

$$3FeS+\frac{1}{2}O_2+3H_2O=Fe_3O_4+3H_2S^0$$
$$(3FeS+\frac{1}{2}O_2+3H_2O=Fe_3O_4+3HS^-+3H^+) \tag{4.66}$$

$$3FeS_2 + 6H_2O = Fe_3O_4 + 6H^+ + 6HS^- + O_2$$
$$(3FeS_2 + 11O_2 + 6H_2O = Fe_3O_4 + 6SO_4^{2-} + 12H^+) \quad (4.67)$$

$$2FeS_2 + 7.5O_2 + 4H_2O = Fe_2O_3 + 4SO_4^{2-} + 8H^+$$
$$(2FeS_2 + 7.5O_2 + 4H_2O = Fe_2O_3 + 4HSO_4^- + 4H^+) \quad (4.68)$$

反应 4.65 在 H_2S^0 优势场范围内为：

$$-\lg a_{H_2S^0} - \frac{1}{2}\lg f_{O_2} = \lg K_{66} = 21.1$$

假定溶液中总硫的浓度为 10^{-2}mol，在 H_2S^0 优势场范围内，假定 $a_{H_2S^0} = a_{\sum s}$，则 $\lg f_{O_2} = -38.2$。在靠近 H_2S^0/HS^- 平衡线附近，$a_{H_2S^0} = a_{HS^-}$ 的假定将出现较大的误差，此时可根据第一节的方法，计算出在一定总硫浓度条件下的 $a_{H_2S^0}$，如图 4.10 中的实线即按此方法计算的，图中的点线是按 $a_{H_2S^0} = a_{\sum s}$ 的条件计算，这两条线大部分是重叠的，只有在 H_2S^0/HS^- 平衡线附近才出现偏离，依照同样的方法可把所有的反应绘制在图 4.10 上。图中点、线和面所包含的意义与上节相同。

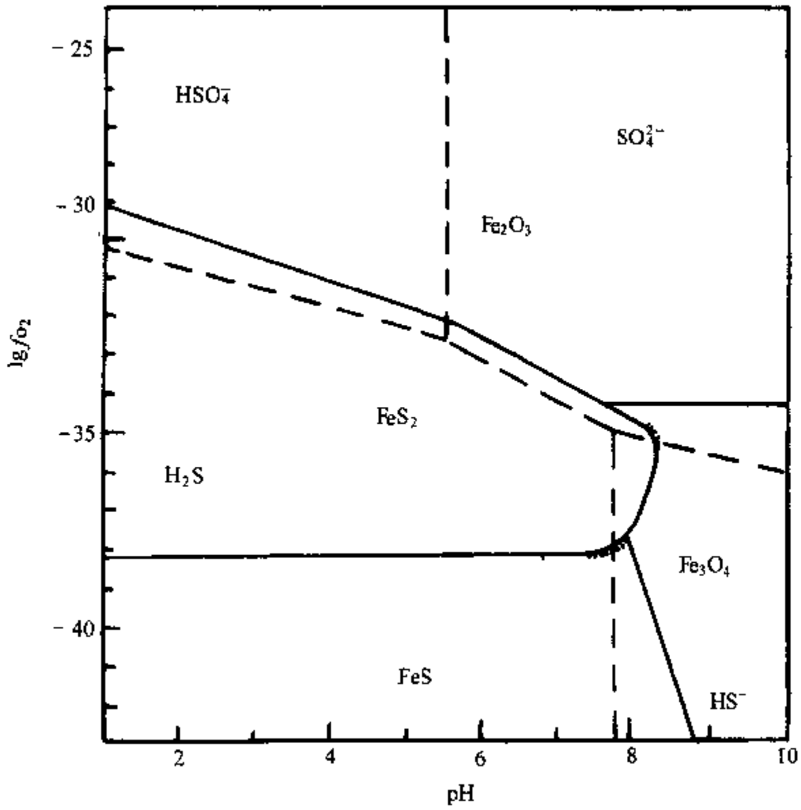


图 4.10 $Fe\text{-}O_2\text{-}S_2\text{-}H_2O$ 体系的相图

Eh 和 $\lg f_{O_2}$ 所代表的物理化学意义相同，即都是代表了体系中氧化还原的状态，两者可以互换。$\lg f_{O_2}$-pH 与 Eh-pH 图互换的方法有两种，一种是把包含有 O_2 参加的反应改写为带有得失电子的氧化还原反应。如反应式（4.65）可改写为：

$$FeS + H_2S^0 = FeS_2 + 2H^+ + 2e \quad (4.69)$$

此时可按下面的公式计算 Eh-pH 关系：

$$\mathrm{Eh}=\mathrm{Eh}^0+\frac{RT}{nF}\ln\left[\frac{\text{氧化态}}{\text{还原态}}\right] \tag{4.70}$$

式中：n 为反应得失电子的数目

F 为法拉第常数，$F=96484\mathrm{J/(V\cdot mol)}$

R 为气体常数，$R=8.3143\mathrm{J/(K\cdot mol)}$

Eh^0 为标准氧化-还原电位，可由标准反应自由能计算：$\mathrm{Eh}^0=\frac{\Delta G_r^0}{nF}$

[氧化态] 为反应氧化状态一侧的活度积

[还原态] 为反应还原状态一侧的活度积

如反应 4.69 可写作：

$$\mathrm{Eh}=\mathrm{Eh}^0+\frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{\mathrm{H}^+}^2}{a_{\mathrm{H_2S^0}}}=\mathrm{Eh}^0-\frac{2.303RT}{F}\mathrm{pH}-\frac{2.303RT}{nF}\lg a_{\mathrm{H_2S^0}} \tag{4.71}$$

由此可把所有反应的 Eh-pH 关系计算出来，并绘制成 Eh-pH 相图。

另一个方法是利用 Eh 和 $\lg f_{\mathrm{O_2}}$ 的换算关系，因为我们讨论的是含水体系，水总是稳定存在的，因此下面的平衡关系也总是存在的：

$$2\mathrm{H_2O}=\mathrm{O_2}+4\mathrm{H}^++4\mathrm{e}$$

$$\mathrm{Eh}=\mathrm{Eh}^0+\frac{2.303RT}{4F}\lg\frac{a_{\mathrm{H}^+}^4\cdot f_{\mathrm{O_2}}}{a_{\mathrm{H_2O}}^2}=\mathrm{Eh}^0-\frac{2.303RT}{F}\mathrm{pH}+\frac{2.303RT}{4F}\lg f_{\mathrm{O_2}} \tag{4.72}$$

Eh 和 $\lg f_{\mathrm{O_2}}$ 可通过上式互相换算，表 4.9 列出了有关的常数。

表 4.9　Eh-$\lg f_{\mathrm{O_2}}$ 换算所需的常数

温度（K）	298	400	500	600	700	800	900	1 000
Eh^0（V）	1.229	1.160	1.135	1.109	1.082	1.054	1.103	0.998
$2.303RT$	0.0592	0.0794	0.0992	0.119	0.139	0.159	0.179	0.198

3. $\mathrm{Na_2O\text{-}K_2O\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2\text{-}H_2O}$ 体系

以该体系为例说明活度-活度图的计算。首先列出该体系中的主要矿物（i=Na 或 K）：

矿物	分子式	i/Al
钾长石（K-Feldspar）	$\mathrm{KAlSi_3O_8}$	1.0
钾白云母（K-Mica）	$\mathrm{KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2}$	0.3
高岭石（Kaolinite）	$\mathrm{Al_2Si_2O_5(OH)_4}$	0
钠蒙脱石（Na-Mont）	$\mathrm{Na_{0.33}Al_{2.33}Si_{3.66}O_{10}(OH)_2}$	0.14
钠长石（Na-Feldspar）	$\mathrm{NaAlSi_3O_8}$	1.0

含钾矿物出现的顺序与溶液的组成有关，在 $\mathrm{SiO_2}$ 饱和的溶液中，钾长石在 K^+ 最富的溶液中出现，高岭石在最贫 K^+ 的溶液中出现。含钠的矿物情况相似。按这个顺序写出各矿物的反应：

$$3KAlSi_3O_8+2H^+=KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2+6SiO_2+2K^+ \tag{4.73}$$

$$2KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2+3H_2O+2H^+=3Al_2Si_2O_5(OH)_4+2K^+ \tag{4.74}$$

$$7NaAlSi_3O_8+6H^+=3Na_{0.33}Al_{2.33}Si_{3.66}O_{10}(OH)_2+6Na^++10SiO_2 \tag{4.75}$$

$$6Na_{0.33}Al_{2.33}Si_{3.66}O_{10}(OH)_2+2H^++7H_2O=7Al_2Si_2O_5(OH)_4+2Na^++8SiO_2 \tag{4.76}$$

$$2.3KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2+Na^++1.3H^++4SiO_2=3Na_{0.33}Al_{2.33}Si_{3.66}O_{10}(OH)_2+2.3K^+ \tag{4.77}$$

$$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2+3Na^++6SiO_2=3NaAlSi_3O_8+K^++2H^+ \tag{4.78}$$

$$KAlSi_3O_8+Na^+=NaAlSi_3O_8+K^+ \tag{4.79}$$

由反应 4.73 可写出：

$$\lg\frac{a_{K^+}}{a_{H^+}}=\frac{1}{2}\lg K_{73}$$

即钾长石与白云母的转变由溶液中的 K^+ 的活度与 H^+ 活度的比值所决定，在图中表现为一条直线（图 4.11）。反应 4.74、4.75 和 4.76 与反应 4.73 相似，反应 4.77 有：

$$\lg K_{77}=\lg\left[a_K^{2.3}/(a_{Na^+}\cdot a_{H^+})\right]=2.3\lg(a_{K^+}/a_{H^+})-\lg(a_{Na^+}/a_{H^+})$$

由此可得出白云母与 Na-蒙脱石的相界线在图 4.11 中是斜率为 2.3 的直线。同样可做出白云母和钠长石、钾长石和钠长石的相界线。由相图可了解这些矿物共生和变化的物理化学条件。

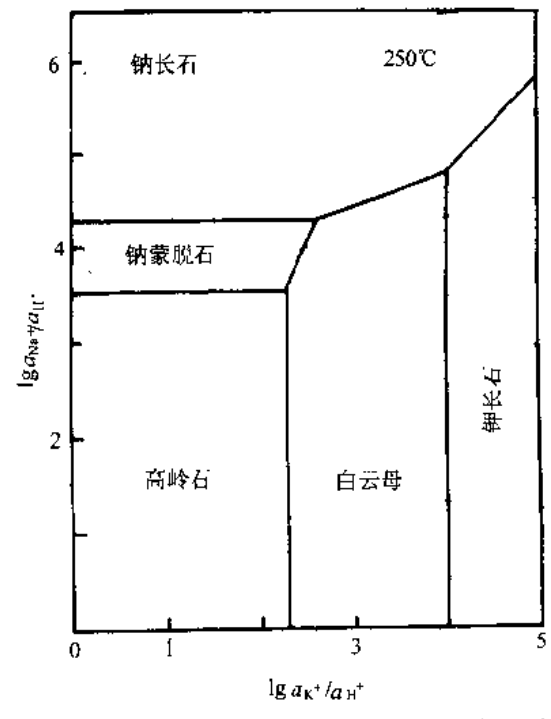


图 4.11 Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O 体系的活度-活度相图

4. 固相反应

以硬玉、石英和钠长石的反应为例：

$$\underset{Jd}{NaAlSi_2O_6}+\underset{Q}{SiO_2}=\underset{Ab}{NaAlSi_3O_8} \tag{4.80}$$

该反应的反应自由能由产物的自由能与反应物自由能之差计算。当反应达到平衡时，反应自由能为零。

$$\Delta G_r(T,P)=\Delta G_{Ab}(T,P)-\Delta G_Q(T\cdot P)-\Delta G_{Jd}(T,P)$$

$$=\Delta H_r^0(298,1)-T_{eq}\cdot\Delta S_r^0(298,1)+\int_{298}^{T}\Delta C_P dT-T_{eq}$$

$$-\int_{298}^{T}\Delta C_P d\ln T+\Delta V_s^0(P-1)=0 \tag{4.81}$$

$$\Delta H_r^0=\Delta H_{Ab}^0-\Delta H_Q^0-\Delta H_{Jd}^0$$

$$\Delta S_r^0=S_{Ab}^0-S_Q^0-S_{Jd}^0$$

$$\Delta C_P=C_P(Ab)-C_P(Q)-C_P(Jd)=\Delta a+\Delta bT+\Delta cT^2$$

把有关矿物的热力学数据代入上式，可解出当硬玉＋石英和钠长石单变反应的 P-T 条件（图 4.12）。

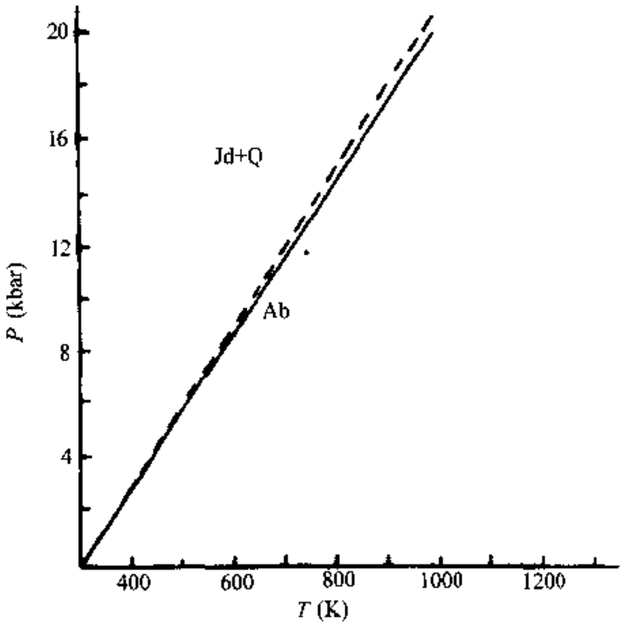


图 4.12　Jd＋Q＝Ab 反应的单变线

一般说来，解上述方程需要计算机来完成．在压力和温度不是太高的情况下，做一种近似可假定 $\Delta C_P=0$，这样方程 4.81 可写作：

$$\Delta G_r(T,P)\approx\Delta H_r^0(298,1)-T_{eq}\cdot\Delta S_r^0(298,1)+\Delta V_s^0(P_{eq}-1)=0$$

由此可导出：$P_{eq}=T_{eq}\left(\frac{\Delta S_r^0\ (298,\ 1)}{\Delta V_r^0}\right)-\left[\left(\frac{\Delta H_r^0\ (298,\ 1)}{\Delta V_r^0}\right)+1\right]$比较容易地计算出平衡时的 P、T 条件，图 4.12 中实线是按方程 4.81 计算的结果，虚线是假定 $\Delta C_P=0$ 计算的结果。

第四节　矿物固溶体

在前面几节讨论中，都假定每个固相的活度都等于 1，即是纯固相。实际上，自然界

的矿物大都不是纯净的，其中很多是以固体溶液（称为固溶体）的形式存在的。因此在进行热力学计算时，需要知道由矿物组分表达矿物活度的方法，即由端员组分的热力学常数计算固溶体热力学性质的方法。

固溶体是指矿物一定结晶构造位置上离子的互相置换，而不改变整个晶体的结构及对称性等。但微观结构上如结点的形状、大小可能随成分的变化而改变。如自然界辉石就是一个多种成分的固溶体，其主要成分可由下面近似表达：$(Ca, Fe, Mg)^{M_2}(Fe, Mg)^{M_1}Si_2^TO_6$（当然还有其它成分，如Na、Al等，这里不重点讨论）。在八面体M_2位置上，有Ca^{2+}，Fe^{2+}和Mg^{2+}等离子的互相置换。当辉石中Ca的含量较低时，辉石具斜方晶系的结构，而当Ca的含量较高时，辉石具单斜晶系，形成两个不同相的系列固溶体，Ca、Mg、Fe在一定的范围内改变，晶体的结构不发生改变。但微观上会有些变化，如随着Fe/Mg比值的增加，M_1八面体将变得更规则，而M_2八面体将变得更歪曲一些。固溶体可分为连续固溶体和不连续固溶体，上例中的辉石即是不连续固溶体，当成分改变时，不能连续地形成单一相的固溶体，而会发生相的改变。另一种是当成分改变时，可形成连续的固溶体，其晶体结构不变，如斜长石，在700℃以上即为连续固溶体。

固溶体的组成常用端员组分的摩尔分数表示：$x_i=n_i/\sum n_i$，x_i为端员组分i的摩尔分数，n_i为其摩尔数。

一、固溶体的热力学关系式

组成为A_xB_{1-x}的固溶体的总自由能可写做：

$$G_T^0(A_xB_{1-x})=xG_T^0(A)+(1-x)G_T^0(B)+\Delta G_{mix}^0 \qquad (4.82)$$

即固溶体总自由能不等于两端员组成自由能的机械加合，由于混合和离子内的相互作用会增加一项混合自由能ΔG_{mix}^0。按一般的热力学关系式，混合自由能也可写成：

$$\Delta G_{mix}^0=\Delta H_{mix}^0-T\Delta S_{mix}^0 \qquad (4.83)$$

ΔH_{mix}^0为混合焓，ΔS_{mix}^0为混合熵。

混合自由能由两部分组成，即端员A对混合自由出能的贡献和端员B对混合自由能的贡献，称为偏摩尔混合自由能：

$$\Delta G_{mix}^0=\Delta\mu_{mix}^0=x_A\Delta\mu^0(A)+(1-x_A)\Delta\mu^0(B) \qquad (4.84)$$

由此，固溶体中端员组分A和B的自由能可分别写作：

$$\mu_T(A)=\mu_T^0(A)+\Delta\mu_T^0(A)$$

$$\mu_T(B)=\mu_T^0(B)+\Delta\mu_T^0(B)$$

固溶体总自由能则可写成：

$$\Delta G_T^0(A_xB_{1-x})=x_A\mu_T^0(A)+(1-x_A)\mu_T^0(B)+x_A\Delta\mu_T^0(A)+(1-x_A)\Delta\mu_T^0(B) \qquad (4.85)$$

端员组分A和B在固溶体中的活度定义为：

$$RT\ln a(A)=\Delta\mu_T(A)$$

$$RT\ln a(B)=\Delta\mu_T(B)$$

下面的任务就是找到组成与活度的关系。

二、理想固溶体模型

理想固溶体定义为：固溶体的混合焓为零，混合熵只是由于理想混合引起的，混合体积等于端员组成体积的简单加合：

$$\Delta H^0_{mix}=0$$

$$\Delta V^0_{mix}=0 \qquad [V_T=x_A V(A)+(1-x_A)V(B)]$$

这就要求组成固溶体两个端员的晶体结构相同，且与组成的固溶体结构相同，各种离子在晶体内部结点位置上互换时不同离子间的相互作用与相同离子相的相互作用相同，不引起原子能级或分子能态或体系总体积的变化。

此时混合熵由下式表达：

$$\Delta S^0_{mix}=-nR(x_A\ln x_A+x_B\ln x_B) \qquad (x_B=1-x_A) \tag{4.86a}$$

根据上面关于自由能的表达式，混合自由能可写成：

$$\Delta G^0_{mix}=\Delta H^0_{mix}-T\Delta S^0_{mix}=nRT(x_A\ln x_A+x_B\ln x_B) \tag{4.86b}$$

式中 n 为单位分子式中位置的数目，R 为气体常数。由此可得到各端员组分的偏摩尔混合自由能：

$$\Delta\mu^0_T(A)-nRTx_A\ln x_A$$

$$\Delta\mu^0_T(B)=nRTx_B\ln x_B$$

根据活度的定义有：$a(A)=(x_A)^n \qquad a(B)=(x_B)^n$

例 1．橄榄石的固溶体 $(Fe，Mg)_2SiO_4$

其中铁橄榄石的活度为：$a_{Fe_2SiO_4}=x^2_{Fe_2SiO_4}$

镁橄榄石的活度为：$a_{Mg_2SiO_4}=x^2_{Mg_2SiO_4}$

例 2．石榴子石固溶体 $(Mg，Fe^{2+}，Ca，Mn)_3(Al，Cr，Fe^{3+})_2Si_3O_{12}$

其中镁铝榴石的活度为：

$$a_{Mg_3Al_2Si_3O_{12}}=x^3(x')^2$$

$$x=Mg/(Mg+Fe^{2+}+Ca+Mn)$$

$$x'=Al/(Al+Cr+Fe^{3+})$$

这种表达方式也可以写成别的形式，如例 1 中的橄榄石固溶体的分子式可写作：$(Fe，Mg)Si_{0.5}O_2$，此时活度组成表达式将变得简单一些：

$$a_{FeSi_{0.5}O_2}=x_{FeSi_{0.5}O_2} \qquad a_{MgSi_{0.5}O_2}=x_{MgSi_{0.5}O_2}$$

此种写法与前面的写法在本质上是一样的，但在处理上及计算过程会带来一系列的方便，但要注意前后的一致性。

理想溶液模型是一种很有用的模型，它提供了一个基本的参考状态，但实际上只有很少数矿物可近似于此模型，实用上是不能通用的。

三、正规溶液模型

对于实际的矿物，多是非理想混合，为书写简化，上述理想模型经适当的变换，大

都可写成：$a_i=x_i$（即令 $n=1$）。在非理想混合时，又写作：$a_i=\gamma_i x_i$，γ_i 为活度系数。因此在非理想混合时，固溶体的总自由能可写做：

$$\Delta G_T^0(A_xB_{1-x})=x_A\mu_T^0(A)+x_ART\ln x_A+x_ART\ln\gamma_A+x_B\mu_T^0(B)+x_BRT\ln x_B+x_BRT\ln\gamma_B \tag{4.87}$$

式中 $x_ART\ln x_A+x_BRT\ln x_B$ 为理想混合自由能，$x_ART\ln\gamma_A+x_BRT\ln\gamma_B$ 为超额自由能（也称为过剩自由能），这一部分能量是真实混合与理想混合性质之差。

对于非理想混合最常用的模型就是正规溶液模型。正规溶液模型是这样定义的：即固溶体混合热不等于零，但混合熵是理想的，即非理想性质全部是由混合热引起的。这一模型最早是由 Guggenheim（1937）提出，用一个多项式表达超额自由能。后来经过不断的改进得到了广泛的应用。这一模型有多种近似的表达方法。其中目前最广泛应用的是 Margules 表达式（也称为次正规溶液模型）。该模型的表达式如下：

$$\Delta G^{ex}=(W_{12}^Gx_2+W_{21}^Gx_1)x_1x_2 \qquad (1=A,\ 2=B) \tag{4.88}$$

式中 ΔG^{ex}为固溶体的超额自由能，W_{12}和 W_{21}称为 Margules 参数（或称为能量参数，交换能，固溶体参数等）。

根据前面活度系数与超额自由能的关系式可推导出活度系数与组成的关系：

$$RT\ln\gamma_1=[W_{12}^G+2(W_{21}^G-W_{12}^G)x_1]x_2^2 \tag{4.89}$$

$$RT\ln\gamma_2=[W_{21}^G+2(W_{12}^G-W_{21}^G)x_2]x_1^2 \tag{4.90}$$

式中 W_{12}和 W_{21}一般也简写为 W_1和 W_2。如果 $W_1=W_2$，则固溶体是对称的，如果 $W_1\neq W_2$，则固溶体是不对称的。

当 $W_1=W_2=W$ 时，则上述表达式可简化为：

$$\Delta G^{ex}=x_1x_2W$$

$$RT\ln\gamma_1=Wx_2^2$$

$$RT\ln\gamma_2=Wx_1^2$$

固溶体参数 W 一般还是浓度和压力的函数，即：$W^G=W^H-TW^S+W^VP$。

虽然近年来固溶体的理论有了很大的发展，很多种新的固溶体模型不断出现，但上述的模型和表达式仍然是最基本、最常用的。上述表达式是对二元固溶体写出的，很容易推广到多元固溶体。

第五节　非平衡态热力学基础

一、基本概念

1. 热力学体系

从相互作用的整体中划分出来用作热力学研究的部分叫做热力学体系，简称体系或系统，而与体系相互作用的其余部分称为环境或外界。根据体系与环境之间的关系，将体系划分为三类：①体系与环境既无能量交换又无物质交换的，称为孤立体系；②体系与环境有能量交换但无物质交换的称为封闭体系；③体系与环境既有能量交换又有物质

交换称为开放体系。越来越多的证据表明，地球化学作用特别是低温地球化学作用主要发生于开放体系中。

2. 非平衡态热力学

复杂体系的宏观运动总是非平衡体系中的不可逆过程。将热力学的概念和方法推广到非平衡和不可逆过程，就是非平衡态热力学或不可逆过程热力学。研究非平衡态线性区（体系很接近于平衡态的情况）的热力学称为线性非平衡态热力学；而研究远离平衡条件下的热力学称为非线性非平衡态热力学。

3. 定态、平衡态和非平衡定态

如果体系处于一个恒定的外部条件，经过一定时间以后体系将可能达到一个宏观上不随时间变化的恒定状态，这种恒定状态简单地称为定态。当体系与环境不再有宏观的物质转移或能量传递，并且体系内部不再有任何宏观过程，此时称为热力学平衡态，它是定态中最稳定的一种。当一个体系发展到某个阶段可能处于一个宏观不变的状态（定态）但其内部又处于非平衡态时，称为非平衡定态。

4. 局域平衡假设

为了继续保持热力学的含义而又能绕过定义非平衡态热力学量的困难，在非平衡态热力学中引入局部平衡假设，基本思想是：设想把讨论的体系划分成许多很小的体积元，每个体积元在宏观上是足够小的，以致于它的性质可以用该体积元内部的某一点附近的性质来代表，但所有的体积元在微观上讲又是足够大，每个体积元内部包含有足够多的分子，因而仍然满足统计处理的要求。假想在某个时刻t，把每个小体积元和周围的环境隔离，那么在t时刻处于非平衡状态的小体积元内的分子在经过dt时间间隔以后会达到平衡状态，于是在$t+dt$时刻可以按平衡热力学的处理办法定义每个小体积元内的一切热力学变量，如压力、温度和熵等。又假定dt和整个体系宏观变化的时间标度相比小得多，那么可假设t时间在任何一个小体积元内的热力学态变量可以用$t+dt$时刻达到平衡的相应的小体积元内的热力学量来近似，并且这种近似定义的热力学变量之间仍然满足在平衡体系中所满足的热力学关系。

5. 耗散结构和非线性动力学

耗散结构（dissipative structure），是指开放体系在到达远离平衡的非线性区时，在某些条件下，体系通过和外界环境不断交换物质和能量以及内部的不可逆过程（能量耗散过程），原来的无序状态失稳而转变成为一种时、空有序状态，这种有序状态称为耗散结构，因为它的形成和维持需要能量的耗散，我们可以把这种耗散结构更一般地称为非线性现象或自组织现象。

非平衡热力学仅在原则上处理了远离热力学平衡时可产生的不稳定性和可能出现的耗散结构，但要具体分析体系发生的过程，还必须依靠动力学方法。在数学上，体系的某种特定状态相当于描述体系的动力学行为的动力学方程（常微分方程或偏微分方程）的某个特解，因此，失稳现象相当于微分方程特解的失稳。能正确描述体系的动力学行为

的动力学方程必须既具有不稳定的特解，又允许稳定的特解，具有这种特解的微分方程必然是非线性。因此研究耗散结构形成过程和机制的理论可更一般地称为非线性动力学理论。

二、不可逆过程热力学的守恒方程

在非平衡体系中，态变量的值会随位置和时间而变，在对不可逆过程作比较定量的热力学描述必须采用局域描述，即在局域平衡假设的基础上，利用各种守恒定律和连续性方程来建立各种局域热力学之间的定量关系。

连续性方程

在非平衡体系中，一切态变量是时间 t 和空间位置 r 的函数。假定在体系中的任何一个特定的时空点这样的函数是存在并连续的，也就是说体系可以作为某种连续介质来处理。任何一个守恒量在连续介质必须满足一个一般性的连续方程。

其他方面必须考虑的还有：质量守恒、动量守恒、能量守恒和熵平衡等，详见尼科利斯和普利高等（1991）[2]和李如生（1986）[1]。

三、平衡热力学的线性现象定理

1. 热力学力和流

在熵产生方程式右端每一项都是由两个因子的乘积组成，其中的一个因子与不可逆过程的速率有关，例如热流 j_q、扩散流 j_i^{diff}、动量流或粘性应力张量 Π/T 和化学反应速率 j_ρ，这些速率因子可广义地称为不可逆过程的热力学流；而另一个因子与引起相应的“流”的推动力有关，例如温度梯度 ∇（$1/T$）引起热流，化学势梯度 $-\nabla$（μ_i/T）及外力 F_i/F 引起扩散流，速度梯度引起动量流等，这些和推动力有关的因子可广义地称为不可逆过程的热力学力。用 J_K 表示流，用 X_K 表示力，可写作：

$$\delta = \sum_K J_K X_K \tag{4.91}$$

即熵产生是广义力和广义流的乘积之和。

不可逆过程中几种主要的广义力和流列于表 4.10。

表 4.10　不可逆过程的流 J_K 和力 X_K

不可逆过程	流 J_K	力 X_K
扩散	物质流 j_i	$-\nabla\left(\frac{\mu_i}{T}\right)+\frac{F_i}{T}$
热传导	热流 j_q	$\nabla\left(\frac{1}{T}\right)$
粘滞性流动	粘性应力张量 Π/T	$-\nabla V$
化学反应	反应速度 j_δ	A_δ/T

一般任何一种力能引起任何一种流；这种力引起流的现象，在不可逆过程热力学里是用唯象方程来描述。以平衡态作为参考态，将流与力的函数作 Taylor 展开，有：

$$J_i = J_{(x)} = J_{i0}(X_0) + \sum_{K} \left(\frac{\partial J_i}{\partial X_K} \right)_0 (X_K - X_0) + \frac{1}{2} \sum_{Km} \left(\frac{\partial^2 J_i}{\partial X_K \partial X_m} \right) (X_K - X_0)^{(X_m - X_0)} + \cdots \quad (4.92)$$

因为在平衡态时力和流皆为零，当热力学力很弱，即体系状态偏离平衡态很小时，式（4.92）中第三项及以后各项值已很小，可忽略不计，于是有：

$$J_i = \sum_{K} \left(\frac{\partial J_i}{\partial X_K} \right) X_K \quad (4.93)$$

令 $L_{iK} = \frac{\partial J_i}{\partial X_K}$，则（4.93）式变为：

$$J_i = \sum_{K} L_{iK} X_K \quad (4.94)$$

此式就叫唯象方程，它表示对于任一热力学流来说，所有的力都有所贡献，系数 L_{iK}（i，$K=1, 2, \cdots n$）称为唯象系数，它可是导热率、扩散系数、电导率等。

2. Onsager 倒易关系

由（4.91）和（4.94）两式，我们可以得出熵产生

$$\delta = \sum_{i} j_i X_i = \sum_{i,K} L_{iK} X_i X_K \geq 0$$

因此，对于唯象系数，必须满足：

$$L_{ii} \geq 0 \qquad L_{ii} L_{KK} \geq \frac{1}{4} (L_{iK} + L_{Ki})^2 \quad (4.95)$$

只要对流 J_i 和力 X_K 作适当选择，唯象系数 L_{iK} 是对称的，即：

$$L_{iK} = L_{Ki} \ (i=1, 2, \cdots n; \ K=1, 2, \cdots n) \quad (4.96)$$

此式就是 Onsager 倒易关系（Onsager reciprocity relations）。其物理意义是：当第 i 个不可逆过程的流 J_i 受到第 K 个不可逆过程的力 X_K 影响时，第 K 个不可逆过程的流 J_K 也必定受到第 i 个不可逆过程的力 X_i 的影响，并且这两种相互影响的耦合系数相等。Onsager 理论在不可逆热力学理论的发展过程中起着最关键的作用。

3. 最小熵产生原理和定态的稳定性

在接近平衡的条件下，和外界强加的限制（控制条件）相适应的非平衡定态的熵产生具有极小值，这就是最小熵产生原理。

非平衡态熵产生具有下列特性：

$$\varphi > 0$$
$$\frac{d\varphi}{dt} = 0 \ (\text{定态}) \quad (4.97)$$
$$\frac{d\varphi}{dt} < 0 \ (\text{偏离定态})$$

熵产生随时间的变化的上述特征可用图4.13来表示。

从最小熵产生原理可以得出一个重要结论：在非平衡态热力学的线性区，非平衡定态是稳定的，并且不会自发形成时空有序结构，也就

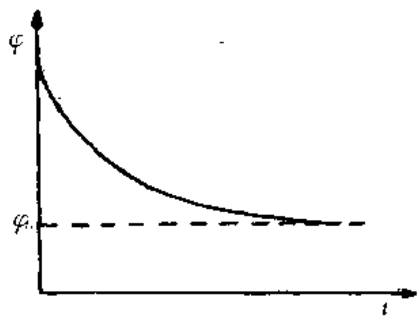


图4.13 非平衡线性区熵产生的时间变化

是说，在非平衡线性区，自发过程总是趋于破坏任何有序，增加无序。

四、非线性非平衡态热力学

对于远离平衡态体系，前面的线性现象定理已不再适用。更一般地说就是，远离平衡的定态不再总能像平衡态或接近平衡的非平衡定态那样用某个适当的热力学函数来表征。一个远离平衡的体系将随时间发展到哪个极限状态取决于热力学过程的详细行为。因此，在远离平衡的条件下，过程的发展方向不能依靠纯粹的热力学方法来确定，必须同时研究动力学的详细行为。热力学的讨论仍可得到一些关于过程发展的一般趋向。

1. 熵产生的时间变化率

在形式上，熵产生的时间变化可分解为二部分，一部分与热力学力的时间变化有关，另一部分与热力学流的时间变化有关：

$$\frac{d\varphi}{dt}=\int dV\sum_{K}J_{K}\frac{dX_{K}}{dt}+\int dV\sum_{K}X_{K}\frac{dJ_{K}}{dt}\equiv\frac{d_{X}\varphi}{dt}+\frac{d_{J}\varphi}{dt} \tag{4.98}$$

式中 $d_X\varphi/dt$ 代表由力的时间变化对熵产生变化的贡献，$d_J\varphi/dt$ 代表由流的时间变化对熵产生变化的贡献。

在非平衡态的非线性区，有

$$d_{X}\varphi=d_{J}\varphi=\frac{1}{2}d\varphi\leq 0 \tag{4.99}$$

在非平衡态的非线性区，虽然 $d\varphi/dt$ 没有任何一般的普适行为，但是可以证明：如果边界条件与时间无关，则有：

$$d_{X}\varphi/dt\leq 0 \tag{4.100}$$

$$d_{X}\varphi-\frac{1}{2}d\int dV\Big[\sum_{K}\delta J_{K}\delta X_{K}\Big]+\int dV\Big[\sum_{K,K'}L^{a}_{KK'}\delta X_{K'}d\delta X_{K}\Big] \tag{4.101}$$

引入

$$d_{X}\varphi\equiv\int dV\Big[\sum_{K}J_{K}\delta X_{K}\Big]=\int dV\Big[\sum_{K}J_{K,s}\delta X_{K}\Big]+\int dV\Big[\sum_{K}\delta J_{K}\delta X_{K}\Big] \tag{4.102}$$

上式右边第一项积分为零，因此

$$d_{X}\varphi=\int dV\Big[\sum_{K}\delta J_{K}\delta X_{K}\Big] \tag{4.103}$$

$d_X\varphi$ 叫做超熵产生。从（4.101）和（4.103）可得：

$$d_{X}\varphi=d\,\frac{1}{2}\delta_{X}\varphi+\int dV\Big[\sum_{K,K'}L^{a}_{K,K'}\delta X_{K}d\delta X_{K'}\Big] \tag{4.104}$$

当体系中反对称系数 $L^{a}_{KK'}$ 为零时，从（4.104）可知 $d_X\varphi$ 即为超熵产生的微分的一半，在此情况下据（4.100）式有：

$$\frac{d}{dt}\delta_{X}\varphi\leq 0 \tag{4.105}$$

如果 $\delta_X\varphi\geq 0$，则 $\delta_X\varphi$ 具有和线性区熵产生类似的行为，即 $\delta_X\varphi$ 可以看作是体系的一个 Lyapounov 函数，非平衡定态将是渐近稳定的。但从 $\delta_X\varphi$ 的表达式（4.103）可以看出，并不能保证 $\delta_X\varphi$ 总取正号。另外，在一般情况下反对称系数 $L^{a}_{KK'}$ 并不一定等于零。因此，在非平

衡态的非线性区定态稳定性并没有一定的保证。

2. 非平衡定态的稳定性和耗散结构

在局域平衡假设的基础上，相对于参考态的熵的二级偏离（超熵）虽是负的，

$$\delta^2 S<0 \tag{4.106}$$

当体系接近平衡态时，有

$$\delta J_K=J_K,\ \delta X_K=X_K$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{1}{2}\delta^2 S\right)=\delta_X\varphi=\int \mathrm{d}V\sum_K J_K X_K=\varphi\geq 0 \tag{4.107}$$

因此在近平衡时 $\delta^2 S$ 可以看作是体系的一个 Lyapounov 函数，这保证参考态是渐近稳定的。

对于远离平衡态的情形，(4.106) 式虽然有效，但$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}$ ($\delta^2 S$) 没有确定的正负号，它取决于动力学过程的行为。如果对于 $t\geq t_0$，对于参考态总有：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{1}{2}\delta^2 S\right)>0 \tag{4.108a}$$

则参考态是渐近稳定的．如果

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{1}{2}\delta^2 S\right)<0 \tag{4.108b}$$

则参考态是不稳定的。而当

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{1}{2}\delta^2 S\right)=0 \tag{4.108c}$$

则参考态处于临界稳定性。上述讨论可用图4.14来表示。

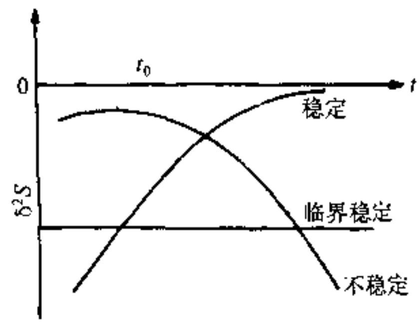


图4.14　$\delta^2 S$ 的时间变化和参考态的稳定性

布鲁塞尔学派把 (4.108) 式称为一般热力学稳定性判据，$\delta^2 S$ 可以看作是一个 Lyapounov 函数。

下面从热力学角度讨论稳定性与体系离开平衡态的程度之间的关系以及在发生不稳定性之后体系的可能行为。

设体系所受到的外界的或内部动力学的控制可以用某个（或一组）控制参数 λ 来表示，λ 的值可以衡量体系的实际状态偏离热力学平衡的距离。体系的动力学方程可写作如下一般的形式：

$$\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}\tau}=f(x,\ \lambda) \tag{4.109}$$

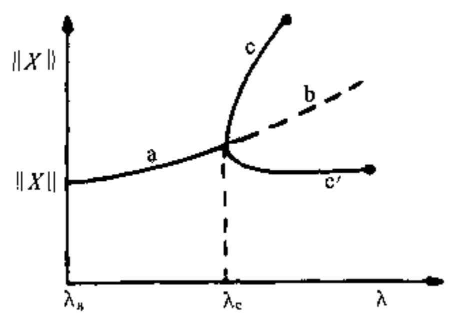


图4.15　分叉现象

a 热力学分支；b 热力学分支的不稳定部分；c 和 c′ 耗散结构分支

当体系的状态接近于平衡态时，即 λ 值接近于 λ_c 时，最小熵产生原理将保证非平衡定态的稳定性，体系不可能自发产生任何时空有序结构。而当体系远离平衡态，即 λ 值超过某一临界值 λ_c 时（图4.15），非平衡参考定态有

可能失去稳定性，发展到一个新的状态。这个新状态可以对应于某种时空有序结构，即耗散结构。

对于远离平衡态的体系，热力学分析只能从原则上说明非平衡体系发展中可能出现不稳定性，并由此导致产生时空有序结构的自组织现象的可能性，并不能确定到达和超过不稳定临界点后体系会发展到一个什么样的状态，还必须进行动力学过程分析，在数学上，对应的动力学方程是一个（组）非线性方程。详见李如生（1986）[1]。

第六节　地球化学动力学

地球化学动力学研究地球化学反应的速度，包括三个方面：①通过实验确立能够描述动力学实验结果的速度方程；②建立一种与速度方程相应的机理；③根据特定的机理提出有关速度常数的理论。

一、化学动力学基础知识

1. 反应速度表达式

化学反应一般的化学计量表达式可表示为：

$$\sum_i v_i Y_i = 0 \tag{4.110}$$

式中 v_i 是化学计量系数，Y_i 代表参加反应的物质，v_i 对产物为正值，对反应物为负值，其反应速度定义为：

$$R=\frac{d\xi}{dt}=\frac{1}{v_i}\ \frac{d\ [Y_i]}{dt} \tag{4.111}$$

式中 ξ 为反应进度，定义为：

$$\xi\ (t)\ =\ \{\ [Y_i]\ -\ [Y_i]_0\}\ /v_i$$

质量作用定律指出"简单反应的速率，与各反应物浓度以及反应式中的计量系数为指数的幂的乘积成正比"，因此对于简单反应（4.110）式的正、逆反应速度为：

$$R_f=k_f\ (T,\ P)\ \prod_{\text{反应物}}\ [Y_i]^{-v_i} \tag{4.112a}$$

$$R_r=k_r\ (T,\ P)\ \prod_{\text{产物}}\ [Y_i]^{v_i} \tag{4.112b}$$

式中 k_f，k_r 分别为正逆反应速度常数。定义活度为：

$$a_i\equiv v_i\ [Y_i]_{\text{平}} \tag{4.113}$$

式中 v_i 是活度系数，可得到平衡常数与速度常数的关系式为：

$$k_{\text{平}}\ (T,\ P)=\prod a_i^{v_i}=\frac{k_f\ (T,\ P)}{k_r\ (T,\ P)}\prod_i v_i^{v_i} \tag{4.114}$$

离开平衡状态时，正、逆反应速度仍可由（4.112）式给出，此时总反应速度为：

$$\frac{d\xi}{dt}\equiv R=R_f-R_r=k_f\ (T,\ P)\ \prod_{\text{反应物}}\ [Y_i]^{-v_i}-k_r\ (T,\ P)\ \prod_{\text{产物}}\ [Y_i]^{v_i} \tag{4.115}$$

显然化学反应速度方程是非线性的。

在单步骤反应中，动态平衡可由（4.114）式将速度常数与平衡常数联系起来。对于

连串反应，总平衡常数是单个的平衡常数之乘积，在一个 n 步反应中，有：

$$k_{平}=\prod_{a=1}^{n}k_{平}^{(a)}=\left(\prod_{a=1}^{n}\frac{k_{f}^{(a)}}{k_{r}^{(a)}}\right)\left(\prod_{a=1}^{n}\prod_{i}v_{i}^{v_{i}^{(a)}}\right) \tag{4.116}$$

这就是细致平衡原理。

在速率方程（4.112）式中，$[Y_i]$ 的指数叫做该反应对物质 i 的反应级数，$v_i=1$称为一级反应，$v_i=2$称为二级反应，其余类推。对于一级反应速度方程为：

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}=-k\ [A]^{1.0} \tag{4.117}$$

其积分形式为：

$$[A]\ =A_0e^{-kt} \tag{4.118}$$

这就是反应动力学方程，式中 A_0为 $t=0$时 A 的浓度。

对于简单可逆一级反应 $A=B$，速度方程为：

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}=-\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}t}=-k_{+}\ [A]^{1.0}+k_{-}\ [B]^{1.0} \tag{4.119}$$

利用反应进度 ξ：

$$[A]\ =A_0-\xi,\ [B]\ =B_0+\xi$$

代入（4.119），并积分得：

$$\xi=\ (k_{+}A_0-k_{-}B_0)\ \{1-\exp\ [-\ (k_{+}+k_{-})\ t]\}\ /\ (k_{+}+k_{-}) \tag{4.120}$$

此式与时间的关系仍呈指数形式，但衰减常数是正、逆速度常数之和，即：

$$k=k_{+}+k_{-} \tag{4.121}$$

对于不可逆二级反应，速度方程为：

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}=-k\ [A]^2 \tag{4.122}$$

或

$$\frac{1}{A}-\frac{1}{A_0}=kt \tag{4.123}$$

而对于简单可逆二级反应，速度方程可有下列五种形式：

$$-\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}=\begin{cases}k_{+}\ [A]^{2.0}-k_{-}\ [C]^{1.0}\\ k_{+}\ [A]^{1.0}\ [B]^{1.0}-k_{-}\ [C]^{1.0}\\ k_{+}\ [A]^{2.0}-k_{-}\ [C]^{2.0}\\ k_{+}\ [A]^{1.0}\ [B]^{1.0}-k_{-}\ [C]^{2.0}\\ k_{+}\ [A]^{1.0}\ [B]^{1.0}-k_{-}\ [C]^{1.0}\ [D]^{1.0}\end{cases} \tag{4.124}$$

2. 温度对反应速度的影响

温度对反应速度的影响集中在对速度常数 k 的影响上，速度常数 k 与温度 T(K) 的关系为：

$$\ln k=\frac{B}{T}+C \tag{4.125}$$

式中 B、C 都是与反应种类有关的常数，（4.125）表明 $\ln k$ 与$1/T$ 成线性关系。（4.125）式也可改写成：

$$\ln k=\ln Z-\frac{E_a}{RT} \tag{4.126a}$$

$$k=AZ\exp(-E_a/RT) \tag{4.126b}$$

（4.126）式和（4.127）式称为指数定律或阿累尼乌斯公式。式中 E_a 为活化能，可理解为活化反应物分子组的能量与一般反应物分子组的平均能量之差，单位为 J/mol，即体系内能的改变量 ΔU，在进行恒容化学变化时，体现为反应的热效应 Q_V，因此有：

$$E_a+E_a-=\Delta U=Q_V \tag{4.127}$$

活化能是一个十分重要的动力学参数，活化能的实验测定方法有二：

（1）作图法：对一个化学反应在不同温度 T 下测定其 k 值，并以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图，应得一直线。其斜率为 $-E_a/R$，由此可计算出活化能 E_a 值：

$$E_a=-（斜率）\times R \tag{4.128}$$

（2）代入法：测定二个不同温度 T_1，T_2 下的 k 值，分别代入（4.126）式可得 E_a 值：

$$E_a=\frac{\ln\frac{k(T_2)}{k(T_1)}R\times T_2T_1}{T_2-T_1} \tag{4.129}$$

3. 反应速度理论

反应速度理论主要有“碰撞理论”和“过渡态理论”。

（1）碰撞理论：是在分子运动论基础上，接受了阿累尼乌斯关于“活化分子组”和“活化能”的概念而发展起来的。以简单反应 A+B→C 为例，认为 A 和 B 分子的碰撞接触是发生化学反应的前提，而且只有那些能量较高的活化分子组的碰撞即所谓“有效碰撞”，并能满足一定空间配置几何条件时反应才能发生。

反应物分子的碰撞，以 Z_{AB} 代表 A、B 两种分子在单位时间、单位体积内的碰撞数，并称为碰撞频率；n_A、n_B 分别代表每毫升中 A、B 的分子数；d_{AB} 代表 A、B 分子半径之和，V 代表分子平均相对速度，N 代表分子量，则据分子运动论求得：

$$Z_{AB}=n_An_Bd_{AB}^2\pi\overline{V}=n_An_Bd_{AB}^2\sqrt{8\pi RT\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)}\text{次/（ml·s）}=Z_{AB}^0C_AC_B\text{mol/（l·s）} \tag{4.130}$$

式中 Z_{AB} 中当 $C_A=C_B=1\text{mol/l}$ 时，每升每秒内 A、B 发生碰撞的摩尔组数。

有效碰撞频率是指活化能指数 Z_{AB}^* 在总碰撞数 Z_{AB} 中所占比例，即有效碰撞频率为：

$$\frac{Z_{AB}^*}{Z_{AB}}=\int\frac{1}{RT}e^{-\frac{E}{RT}}\cdot dE=e^{-\frac{E}{RT}} \tag{4.131}$$

因此有：

$$Z_{AB}^*=Z_{AB}\cdot e^{-\frac{E}{RT}} \tag{4.132}$$

从而反应速率：

$$V=Z_{AB}\cdot e^{-\frac{E}{RT}}=Z_{AB}^0e^{-\frac{E}{RT}}\cdot C_AC_B \tag{4.133}$$

它与质量作用定律应用于简单反应 A+B→C 所得速率方程 $V=kC_AC_B$ 相比较得：

$$k=Z_{AB}^0e^{-\frac{E}{RT}} \tag{4.134}$$

（2）过渡态理论

过渡态理论，又称为活化络合物理论。它认为在一个反应中，先形成一种过渡态物质——不稳定的活化络合物，这种活化络合物一方面能迅速地与反应物达到热力学平衡，另一方面可分解为产物，化学反应的速度就是单位时间、单位体积内活化络合物分解的量。

反应式可写成：

$$A+BC=A\cdots B\cdots C\rightarrow AB+C \tag{4.135}$$

式中 A、B、C 各代表一个原子，…代表不稳定结合。

可以用体系趋近能峰的速率来计算反应速率，这个速率是反应坐标的 dx 间隔内的所有体系通过反应剖面（图4.16）上某一特定点（如 x_0）所需时间的倒数。其所需时间为：

$$\mu=dx/P \tag{4.136}$$

μ 为沿着反应坐标运动的约化质量，$\mu=m_Am_B/(m_A+m_B)$；P 为反应动量。每秒趋近能峰的体系总数是：

$$C(P,x)\frac{P}{\mu dx} \tag{4.137}$$

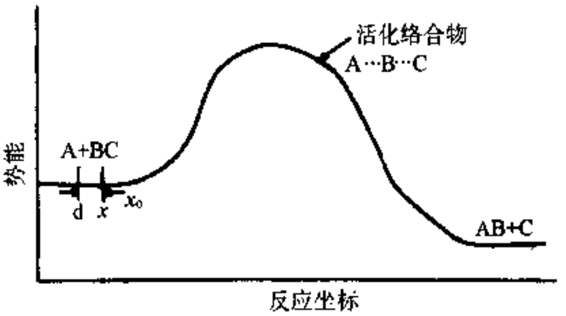


图4.16 最低能量途径的截面两个方向上的反应都有一势垒

$C(P,x)$ 是 dx 间隔内反应动量 dP 间的 A-B 复合体系的数目。

假如作用物 A 和 B 确实与 A-B 络合物处于平衡，则这类体系的数目 N_{AB} 为：

$$N_{AB}=N_AN_B\ (q_{AB}/q_Aq_B) \tag{4.138}$$

式中 q_A、q_B 和 q_{AB} 分别是 A、B 络合物的配分函数，N_A 和 N_B 是 A、B 的分子数。与能峰相距较远即体系处于图4.16的平坦部分时，反应模式中的能量只有动能 $P^2/2\mu$，除反应坐标处，其他所有模式的能量为 εn，复合物能量为 $\varepsilon n+P^2/2\mu$。沿反应坐标的运动需要经过一个具有经典反应势垒 ε^{++} 的能峰。在反应坐标 x 到 $x+dx$ 间，反应动量 P 到 $P+dP$ 间，能量为 εn 的复合物数目为：

$$C_n(P,x)dPdx=\frac{N_{AB}}{q_{AB}}\exp\left(-\frac{\varepsilon n}{kt}\right)\exp\left(-\frac{P^2}{2\mu kT}\right)\frac{dPdx}{h} \tag{4.139}$$

合并（4.137）和（4.138）两式，除反应坐标和动量以外对所有自由度求和，得到：

$$C_n(P,x)dPdx=\frac{N_AN_B}{q_Aq_B}q_{AB}^{++}\exp\left(-\frac{P^2}{2\mu kT}\right)\frac{dPdx}{h} \tag{4.140}$$

式中 q_{AB}^{++} 是除反应模外络合物所有其他模内能量分配的配分函数：

$$q_{AB}^{++}=\sum_n\exp\left(-\frac{\varepsilon n}{kT}\right) \tag{4.141}$$

由式（4.118）和（4.121）式，向能峰接近的速度为：

$$N_AN_B\frac{q_{AB}^{++}}{q_Aq_B}\frac{P}{\mu h}\exp\left(-\frac{P^2}{2\mu kT}\right)dP \tag{4.142}$$

只有 $P>0$ 的体系才能向着能峰运动，并且可能发生反应，但其中只有一部分能落到生成物能谷内。为此引入一个穿透系数 $K_{(P)}$。将式（4.142）乘以 $K_{(P)}$，并对 $P>0$ 的所有值进行积分，得反应速度为：

$$\frac{dN_A}{dt}=N_AN_B\frac{q_{AB}^{++}}{q_Aq_B}\int_0^{\infty}\frac{P}{\mu h}K_{(P)}\exp\left(-\frac{P^2}{2\mu kT}\right)dP$$

速度常数为：

$$K_{(T)}=\frac{q_{AB}^{++}}{q_Aq_B}\int_0^{\infty}\frac{P}{\mu h}K_{(P)}\exp\left(-\frac{P^2}{2\mu kT}\right)dP$$

(4.125) 式可近似为：

$$K_{(T)}\approx\frac{KT}{h}\frac{q_{AB}^{++}}{q_Aq_B}\exp\left(-\frac{\varepsilon^{++}}{KT}\right)\overline{K}$$

式中$\overline{K}$为平均穿透系数，一般在0.1～0.9之间，通常可取它为0.5。用单位体积和摩尔配分函数

$$Q=q/\ (VN_0) \tag{4.143}$$

来表示，则速度常数为：

$$K_{(T)}\approx\frac{KT}{h}\frac{Q_{AB}^{++}}{Q_AQ_B}\exp\left(-\frac{\varepsilon^{++}}{KT}\right)\overline{K} \tag{4.144}$$

这就是著名的艾林方程，它表明利用反应物及活化络合物的结构数据就可计算出反应的速度常数 K。

过渡态理论可以运用于气相、液相和复相反应，目前地球化学中的反应动力学理论主要建立在过渡态理论上 (Lasaga，1981[34]，1984[35]；Aagaard et al.，1982[4]；Murphy et al.，1987[40]，1989[41]；Walther et al.，1986[52])。

二、矿物-水反应的化学动力学

矿物在水溶液中溶解反应动力学研究是地球化学动力学的基础。

1. 矿物的溶解作用

矿物在水溶液中的溶解作用受表面化学反应和扩散迁移二方面的控制。

矿物的表面化学反应控制，进行化学反应的“表面区”的深度极小（<5nm），在酸性溶液中此深度依赖于氢离子对阳离子的交换速率以及残余部分结构的分解。如果溶解作用中的其它动力学过程都快于化学反应速度，则溶解作用称为“表面控制（surface-controlled）”。

扩散迁移控制、即受溶解产物从矿物-溶液接触面的移开速率控制。由于界面附近的对流作用极为有限，溶质的输运依靠溶液中的扩散来完成。在此过程中，矿物表面附近浓度比溶液的总浓度更高。如果溶解作用中其它动力学过程都快于扩散速率，则溶解作用是“扩散控制（diffusion-controlled）”。

在扩散控制的溶解作用中，矿物表面溶解组分的浓度等于矿物的溶解度，随着远离矿物颗粒而降低（图4.17a）；在表面控制的溶解作用中，矿物表面附近的溶解组分浓度与整个溶液中相等（图4.17b）；在既受表面控制又受扩散控制的溶解作用中，矿物表面浓度大于远离矿物处溶液中的浓度，但小于矿物的溶解度（图4.17c）。显而易见，仅当总体溶液是不饱和状态时，溶解作用才能发生。

大多数矿物的溶解反应接近于表面控制，但在低 pH 条件下，矿物溶解作用受扩散

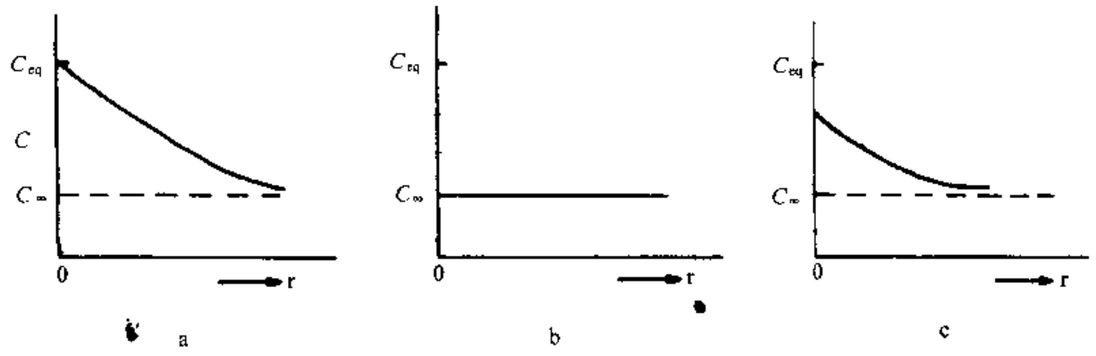


图4.17 矿物溶解作用溶液中浓度 C 与离开矿物表面距离 r 的关系

C_{eq} 饱和浓度，C_∞ 远离矿物表面处的溶液浓度；a 扩散控制；b 表面控制；c 扩散和表面混合控制

控制。例如方解石的溶解，在 pH<4和 $T=298$K 时转为扩散控制；霞石的溶解在 pH≤3和 $T>333$K 时变为扩散控制（Lasaga，1984），玻璃与氟化氢酸性溶液的反应也是受扩散控制。确定矿物溶解作用的速率控制机理的方法主要有二，一是试验中改变对溶液的搅拌率，如果引起溶解速率发生变化，则说明是扩散控制；二是根据溶解反应的活化能来确定，如果 E_a 接近于21kJ/mol，则反应机理很可能是扩散控制的（Lasaga，1981）[34]。此外，矿物的溶解度也与溶解速率控制机理有关，一般来说，溶解度小的矿物都通过表面控制来溶解（表4.11）。

表4.11 矿物溶解速率控制机理一览表[34]

矿物	溶解度（mol/l）	溶解的速率控制
羟磷灰石 $Ca_5(PO_4)_3OH$	2×10^{-8}	表面反应
透长石 $KAlSi_3O_8$	3×10^{-7}	表面反应
钠长石 $NaAlSi_3O_8$	6×10^{-7}	表面反应
重晶石 $BaSO_4$	1×10^{-5}	表面反应
AgCl	1×10^{-5}	迁移
菱锶矿 $SrCO_3$	3×10^{-5}	表面反应
方解石 $CaCO_3$	6×10^{-5}	表面反应
Ag_2CrO_4	1×10^{-4}	表面反应
铅矾 $PbSO_4$	1×10^{-4}	混合
$Ba(IO_3)_2$	8×10^{-4}	迁移
天青石 $SrSO_4$	9×10^{-4}	表面反应
蛋白石质 SiO_2	2×10^{-3}	表面反应
石膏 $CaSO_4\cdot2H_2O$	5×10^{-3}	迁移
芒硝 $Na_2SO_4\cdot10H_2O$	2×10^{-1}	迁移
$MgSO_4\cdot7H_2O$	3	迁移
$Na_2CO_3\cdot10H_2O$	3	迁移
KCl	4	迁移
NaCl	5	迁移
$MgCl_2\cdot6H_2O$	5	迁移

2. 矿物-水反应的速率定律

对于多相反应动力学，矿物溶解速率为（Lasaga，1981[34]，1984[35]）：

$$\left.\frac{dC_i}{dt}\right|_{diss}=\frac{A_\theta}{V}k_{i\theta} \tag{4.145}$$

式中 $k_{i\theta}$ 表示溶液中组分 i 从矿物 θ 中溶解出来的速率常数，dC_i/dt 指仅由矿物 θ 而来的组分 i 的浓度的时间变化率，$k_{i\theta}$ 依赖于 pH、温度、C_i 以及溶液中其它组分的浓度。A_θ 为 θ 矿物有效表面积，V 是与矿物 θ 相接触的溶液的体积。在无沉淀的情况下，经预处理的矿物的溶解作用属一致（congruent）反应，4.145式可写成：

$$\left.\frac{dC_i}{dt}\right|_{diss}=\frac{A_\theta}{V}v_i k_\theta \tag{4.146}$$

式中 v_i 是组分 i 在矿物 θ 中的化学计量含量，k_θ 是矿物 θ 的总溶解速率常数。

如果溶液极不饱和，则多数矿物的溶解速率常数 k_θ 依赖于 pH 和温度 T，而并不依赖于溶液中其它组分的浓度，（4.146）式可写成：

$$\left.\frac{dC_i}{dt}\right|_{diss}=\frac{A_\theta}{V}v_i\theta k_+(\alpha_{H^+})^{n_\theta} \tag{4.147}$$

式中

$$k_+=A_+e^{-E_+/RT} \tag{4.148}$$

k_+ 是矿物溶解的速率常数。n_θ 值在0～1之间。当溶液与矿物 θ 趋于平衡时，沉淀速率将很重要，此时净速率将是（Lasaga，1984）[35]：

$$\frac{dC_i}{dt}=\left.\frac{dC_i}{dt}\right|_{diss}-\left.\frac{dC_i}{dt}\right|_{ppn}=\frac{A_\theta}{V}v_{i\theta}k_+\ (\alpha_{H^+})^{n_\theta}-\frac{A_\theta}{V}v_{i\theta}\frac{Q^m}{k_{eq}^m}k_-\ (\alpha_{H^+})^{n_\theta} \tag{4.149}$$

式中 m 为任意实数，Q 是反应的活度商。（4.149）式右边第二项代表沉淀速率定律。

一个特定矿物溶解反应的 Gibbs 自由能改变可由下式获得：

$$\Delta G_r=\Delta G_r^0+RT\ln Q=RT\ln\frac{Q}{k_{eq}} \tag{4.150}$$

因此，（4.149）式改写为：

$$\frac{dC_i}{dt}=\frac{A_\theta}{V}v_{i\theta}k_+\ (\alpha_{H^+})^{n_\theta}\ (1-e^{m\Delta G_r/RT}) \tag{4.151}$$

根据反应进度变量方法和过渡态理论也可得出与上式类似的表达式（Dibble et al.，1981[15]；Aagaard et al.，1982[4]）。

3. 溶解作用与溶液 pH 的依赖关系

很多学者研究了溶液 pH 对矿物溶解反应速率常数 k_θ 的影响。以硅酸盐矿物为例，大多数矿物的溶解反应可写成下列概括的形式（Lasaga，1984）[35]：

$$\text{矿物}+nH^+\rightarrow SiO_2+Al_2O_3+M_c^{n+} \tag{4.152}$$

上述反应速率依赖于 H^+ 浓度，如果 pH<7，由上式可知硅酸盐矿物的溶解速率随 α_{H^+} 而增加。实际上，速率常数 k_θ 对 pH 的关系由实验确定为：

$$k_\theta\propto\ (a_{H^+})^{n_\theta},\qquad 0\leq n_\theta\leq 1 \tag{4.153}$$

各矿物的 n_θ 值列于表4.12，大多数矿物的 n_θ 值位于0.5～1之间。

表4.12 主要矿物溶解速率与 pH 值的关系

矿物	n_θ	pH 范围	资料来源
K-长石	0	3<pH<8	Helgeson 等，1984[24]
	1.0	1<pH<3	
霞石	1.0±0.1	3<pH<5	Lasaga，1981[34]
	−0.2	pH>7	
透辉石	0.7	2<pH<6	Schott 等，1981[48]
	0	1<pH<2	
顽辉石	0.8	2<pH<6	Schott 等，1981[48]
镁橄榄石	1.0	3≤pH≤5	Grandstaff，1980[19]
石英	−0.5	pH≥6	Knauss & Walery，1988[31]
	0	pH<6	Rimstidt & Barner，1980[44]
硅灰石	0.40±0.07	4<pH<7	Rimstidt & Dove，1986[45]
冰长石	1.0	pH<7	Helgeson 等，1984[24]
橄榄石	0.34～0.40	pH<7	Terry & Monhemius，1983
	1.0	3<pH<7	Grandstaff，1980[19]
钠长石	0.5		
	1.0	1<pH<3	Helgeson 等，1984[24]
	0	3<pH<8	
	0.4	8～11	
古铜辉石	0.5	2<pH<4	Grandstaff，1977[18]
UO_2	0.53±0.08	3≤pH≤7	Bruno 等，1991[10]
	0	7≤pH≤11	
UO_{2+x}	0.30±0.02	3≤pH≤9	Bruno 等，1991[10]
白云石	0.86	pH<3.9	於崇文等，1988[3]
	0.37	3.9≤pH<6.5	
	0.34	6.5≤pH<8.5	

4. 溶解作用与温度的关系

温度也是影响矿物溶解作用的一个重要参数，反应速率常数 k_θ 与温度的关系服从 Arrhenlus 方程（Lasaga，1981）[31]：

$$k_\theta = Ae^{-E_\theta/RT} \tag{4.154}$$

式中 E_θ 是矿物的活化能，各种矿物溶解反应的活化能列于表4.13。从表中可看出，大多数矿物的 E_θ 值在40～80kJ/mol 之间，平均60kJ/mol 左右，明显高于溶液中迁移的活化能（～21kJ/mol），但大大低于晶体化学键破坏的活化能（160～440kJ/mol）。这可能是由于表面吸附的催化效应或表面缺陷使得活化能降低所致。

表4.13 矿物-水反应的活化能

溶解作用	E_θ (kJ/mol)	资料来源
透辉石溶解	50～100	Berner 等，1980[7]
顽辉石溶解	50	Berner 等，1980[7]
普通辉石溶解	79	Berner 等，1980[7]
Mg_2SiO_4（镁橄榄石）溶解	38	Grandstaff，1980[19]
斜方辉石（$Mg_{0.77}Fe_{0.33}SiO_3$）溶解	44（274～315K）	Grandstaff，1977[18]
SiO_2（石英）$+2H_2O \rightarrow H_4SiO_4$	67～75（273～573K）	Rimstidt & Barnes，1980[44]
SiO_2（非晶体）$+2H_2O \rightarrow H_4SiO_4$	61～65（273～573K）	Rimstidt & Barnes，1980[44]

续表4.13

溶解作用	E_a (kJ/mol)	资料来源
α-方石英溶解	68.7 (273～573K)	Rimstidt & Barnes, 1980[44]
β-方石英溶解	65.0 (273～573K)	Rimstidt & Barnes, 1980[44]
$CaCO_3$ (方解石) $\rightarrow Ca^{2+}+CO_3^{2-}$	35 (278～323K)	Sjoberg, 1976
白云石溶解	70.48, 40～90℃, pH<3.9 25.97, 40～90℃, 3.9<pH<6.5 42.54, 40～90℃, 6.5<pH<8.5	於崇文等, 1988[4]
霞石溶解	54～71 (298～353K)	Lasaga, 1984[35]
硅灰石溶解	79.2 (25～80℃)	Rimstidt & Dove, 1986[45]
古铜辉石溶解	43.9±2.5	Grandstaff, 1977[18]
UO_2溶解	98.7	Bruno 等, 1991[10]

平均活化能60kJ/mol 可用来计算深度对自然界反应的影响。取地热梯度30K/km，则反应速度将每公里增加10倍。

Rimstidt 等 (1980) 研究了0～200℃温度范围内氧化硅-水反应的化学动力学。化学计量反应式为：

$$SiO_{2(s)}+2H_2O_{(L)}\rightleftharpoons H_4SiO_{4(aq)} \tag{4.155}$$

反应速率微分方程为：

$$\left(\frac{\partial a_{H_4SiO_4}}{\partial t}\right)_{P,T,M,t}=\frac{A}{M}\cdot\gamma_{H_4SiO_4}\cdot\ (k_+a_{SiO_2}a^2_{H_2O}-k_-a_{H_4SiO_4}) \tag{4.156}$$

式中 A/M＝固体和液相之间相对界面积/体系中水的相对质量，k_+ 和 k_- 分别为溶解和沉淀速率常数。氧化硅相的沉淀速率常数为：

$$\lg k_-=-0.707-2598/T \tag{4.157}$$

该反应的活化能为49.8kJ/mol。各氧化硅相的溶解速率常数与温度的关系为：

石英 $\lg k_-=1.174-2.028\times10^{-3}T-4158/T$

α-方石英 $\lg k_+=-0.739-3586/T$

β-方石英 $\lg k_+=-0.936-3392/T$

非晶质氧化硅 $\lg k_+=-0.369-7.890\times10^{-4}T-3438/T$ (4.158)

随温度增高，溶解速率常数增大。

三、表面化学过渡态理论

目前关于矿物-水反应动力学机理，主要有三种不同的认识：沉淀层阻挡理论、淋滤层理论和表面化学过渡态理论。这些理论的提出主要是建立在硅酸盐矿物的溶解动力学实验基础上。但是，近年来通过各种表面测试分析方法研究反应后的矿物固体表面，没有发现所谓的淋滤层和沉淀，所以目前大多数人倾向于表面化学过渡态理论。

在大量的矿物溶解反应动力学实验基础上，人们已经认识到了表面化学反应在控制矿物溶解速率上起了重要作用 (Lasaga and Blum, 1986[32]; Berner, 1981[8]; Rimstidt and Dove 1986[45]; Dibble et al., 1981[15]; Aagaard and Helgeson, 1982[1]; Helgeson et al., 1984[24]; Murphy et al., 1989[41]; Lasaga et al., 1990[34])。表面的一个重要效应就是活化

能的降低，它使得反应体系得到催化从而遵循一条活化能低得多的反应途径。从而大多数矿物反应都以下列步骤进行：

(1) 流体物种吸附到表面上；

(2) 被吸附物种之间或与表面原子的反应；

(3) 生成物物种的解吸附作用。

1. 表面吸附

矿物的溶解是由于表面吸附了溶液组分并形成表面活化络合物。吸附有物理吸附和化学吸附二种类型。物理吸附是由于分子间的力，即 Van't Hoff 力引起的，物理吸附速率非常快，并且几乎不需要活化能。化学吸附，吸附热通常大于20kcal/mol，并且正是这个吸附热主宰了活化能的降低和流体中化学反应的催化，化学吸附需要一定的活化能，并且吸附速率很慢。

假设如下的多相反应机制：

$$A+S \rightleftharpoons A\cdot S\ (\text{平衡常数 } K)$$

$$\begin{aligned} A\cdot S &\xrightarrow{K1} B\cdot S,\ \text{慢} \\ B\cdot S &\xrightarrow{K2} B+S,\ \text{快} \end{aligned} \tag{4.159}$$

式中S表示一个可能提供的表面位置；A·S和B·S为被吸附的物种。B可以是一个从分子上重排了的A，或是一个从固体中遗漏出来的物种。B生成的总速率为：

$$\frac{dC_B}{dt}=K_2\ [B\cdot S]\ =K_1\ [A\cdot S] \tag{4.160}$$

上式中假定B·S为稳态。若假设A与A·S之间存在着平衡，则 [A·S] =K [A] [S]，所以：

$$\frac{dC_B}{dt}=KK_1\ [A]\ [S] \tag{4.161}$$

该反应的活化能为：

$$E_a=\Delta H_{ad}+E_1 \tag{4.162}$$

式中 ΔH_{ad}为分子A的吸附热；E_1为表面反应的活化能，该方程表明，若 ΔH_{ad}为负（强吸附），则吸附将催化该反应。

吸附速率（被吸附物A的 mol/（cm·s））为：

$$K_1C_A(1-\theta_A) \tag{4.163}$$

式中 C_A 为A在溶液中的浓度，θ_A 为可提供的表面位置已被占用的分数。解吸附速率为：$K_{1-\theta_A}$（被解吸附物A的 mol/(cm·s)），因而：

$$K_1C_A\ (1-\theta_A)\ =K_{1-\theta_A} \tag{4.164}$$

或：

$$\theta_A=\frac{KC_A}{1+KC_A} \tag{4.165}$$

式中 $K=K_1/K_{1-\theta_A}$。这就是 Langmuir 等温式。

矿物-水反应过程中，酸性溶液中被吸附的物种主要是 H^+，而在碱性溶液中被吸附

组分主要是OH⁻，以H^+吸附反应为例：

$$K_a=\frac{a_{H^+(ad)}}{a_{H^+}a_v} \quad (4.166)$$

式中$a_{H^+(ad)}$和a_v分别表示表面吸附位置上的H离子浓度和空缺吸附位置上的活度，K_a为H^+吸附反应的平衡常数，a_{H^+}为溶液中H^+活度。

2. 表面交换

继吸附作用之后，被吸附组分将与矿物中阳离子发生交换反应而形成活化络合物，例如酸性溶液中表面交换反应为：

$$M^Z_{(e)}+(-\hat{n}_{H^+,e})\ H^+_{(ad)}\longrightarrow (M^ZH^+-\hat{n}_{H^+,e})^{\neq} \quad (4.167)$$

式中M^Z表示可交换的阳离子，电荷用Z表示；$-\hat{n}_{H^+,e}$表示H^+的反应系数（为负值）；(ad) 表示吸附的阳离子，下标 (e) 表示处子交换位置的阳离子，符号≠表示下面基本交换反应中的活化络合物：

$$M^Z_{(e)}+(-\hat{n}_{H^+,e})\ H^+_{(ad)}\longrightarrow M^Z_{(ad)}+(-\hat{n}_{H^+,e})\ H^+_{(e)} \quad (4.168)$$

该反应的表观正反应速率为：

$$\gamma'_e=K'_e x_m \gamma_m a_{H^+(ad),e}^{-\hat{n}} \quad (4.169)$$

式中x_m和γ_m分别表示反应矿物表面上处于可交换位置上的阳离子M的摩尔分数和活度系数，K'_e表示交换反应的表观速率常数，γ'_e为表观正交换速率。

$$K'_e=S_eK/\overline{S}=S_efK_e^{\neq}/\overline{S} \quad (4.170)$$

$$\gamma'_e=r_eS_e/\overline{S} \quad (4.171)$$

式中K为反应速率常数；r_e为正反应速率，K_e为交换活化反应 (4.169) 中的平衡常数，S_e表示交换反应的有效表面积，S表示总表面积。

矿物反应过程中活化络合物的形成与溶液pH有关，在酸性溶液中形成H-M活化络合物。以橄榄石的溶解反应为例，交换反应为：

$$2H^++Mg-x\rightleftharpoons Mg^{2+}+2H-x \quad (4.172)$$

活化络合物的与pH的关系式为：

$$\begin{aligned}&C_{2H-x}\propto a_{H^+}^{0.59},\ pH<6\\&C_{S-OH}\propto a_{H^+}^{-0.29},\ pH>8\end{aligned} \quad (4.173)$$

3. 解吸作用

表面上不同位置对表面反应产生不同的活化能。吸附能是导致反应活化能减小的原因，因此，吸附强的位置（有利于表面反应）解吸反应也难发生。解吸作用活化自由能 ($\Delta G_d^{\neq}$) 大的位置其分解作用活化自由能 ($\Delta G_r^{\neq}$) 就小。整个反应速率决定于具有最大活化自由能的部分位置处的反应速率。在这种最优条件附近，随着$\Delta G_r^{\neq}$减少而产生的$\Delta G_d^{\neq}$增大，遵循如下方程：

$$d\Delta G_r^{\neq}=-nd\Delta G_d^{\neq} \quad (4.174)$$

$$\Delta G_r^{\neq}=-n\Delta G_d^{\neq}+\Delta G_c^{\neq} \quad (4.175)$$

式中$\Delta G_c^{\neq}$表示积分常数，n为某个任意正常数。

分解反应和解吸反应的速率可表示为：

$$\overrightarrow{\gamma_r}=fK_r^{\neq}\prod_i a_i^{-\bar{n}_{i,r}}=f\theta_r\exp\left(\frac{-\Delta G_r^{\neq}}{RT}\right) \tag{4.176}$$

和：

$$\overrightarrow{\gamma_d}=fK_d^{\neq}\prod_i a_i^{-\bar{n}_{i,d}}=f\theta_d\exp\left(\frac{-\Delta G_d^{\neq}}{RT}\right) \tag{4.177}$$

这里下标 r 和 d 分别表示分解反应和解吸反应；θ_r 和 θ_d 表示被反应物和分解反应产生占据的吸附位置的摩尔分数，$K_r^{\neq}$ 和 $K_d^{\neq}$ 表示分解和解吸活化反应的平衡常数。稳态时有：

$$\frac{d\theta_d}{dt}=0=\overrightarrow{\gamma_r}-\overrightarrow{\gamma_d} \tag{4.178}$$

根据 Langmuir 等温式，有：

$$\theta_r=\frac{K_aP_r\ (1-\theta_d)}{1+K_aP_r} \tag{4.179}$$

式中 P_r 为气相中反应物的分压，K_a 为反应物吸附的平衡常数。

4. 晶体缺陷和矿物溶解动力学

矿物反应的表面化学理论认为矿物的溶解作用并非发生在所有矿物——溶液的接触面上，而是发生在暴露于表面上的晶体位错缺陷的位置上。晶体缺陷影响矿物溶解速率的二条重要途径是：①在矿物表面上产生加速反应的位置；②改变矿物固体的总热力学性质。

Helgeson 等（1984）[24]，Lasaga 等（1986）[32]，Brantley 等（1986）[9]，Casey 等（1988）[11]，Wieland 等（1988）[53]相继从理论上和实验上研究了表面晶体缺陷对矿物溶解作用的影响机理，并建立了溶解速率的 Monte Carlo 模拟方法。他们工作所得出的重要结论是：(1) 位错缺陷与矿物表面相交切时，溶解作用引起应力能释放；(2) 应力能的释放与溶液组成相关；(3) 蚀坑的形成增高矿物溶解速率。

任何矿物表面都会被大量的线缺陷（$10^4\sim10^{10}/cm^2$）相交切，位错周围含有很高的应力能，当矿物与溶液接触时，这些位错出露处将形成蚀坑为溶解作用提供有利的位置。当总自由能低于一个临界值时，蚀坑将快速生长，这个临界总自由能由下式给出（Lasaga & Blum，1986）[32]：

$$\Delta G_{bulk}^{crit}=\frac{2\pi^2\delta^2K}{\varepsilon b^2}V_m,\ (cal/mol) \tag{4.180}$$

式中 b 为位错 Burgers 矢量（cm），ε 为各向同性剪切模量（dyne/cm）；δ 为表面自由能（ergs/cm），K 是取决于位错类型对泊松比值的常数，对于螺旋位错（screw dislocation）有 $\nu\cdot K=1$，对于边缘位错（edge dislocation）有 $K=1-\nu$。V_m 为摩尔体积。只有当溶液中总自由能低于这个临界值时，蚀坑才能形成。

矿物溶解速率与表面出露的位错密度及蚀坑的形成的关系式如下：

$$\frac{dC}{dt}=\frac{A}{V}\left(\frac{dR}{dt}+N_d\frac{d\overline{V}}{dt}\right) \tag{4.181}$$

式中 A 为矿物表面积（cm^2），N_d 是位错密度（cm^{-2}），V 是溶液体积（cm^3），dR/dt 为位错自由表面消退的速率（$cm\cdot s^{-1}$），$d\overline{V}/dt$ 为蚀坑形成的平均速率（cm^3/s）。

第七节 地球化学流体动力学

一、孔隙介质中的地球化学流体动力学

1. 孔隙介质的基本概念及物理特性

孔隙介质是指流体运动的环境可近似地假设为一种被溶液饱和的多孔隙介质。它们具有一定的孔隙度和渗透率，流体通过岩石中的孔隙或微裂隙发生渗流。

孔隙度：多孔介质中，其空隙与总体积的比值称为孔隙度，以小数或百分数表示。在理论上，孔隙度与颗粒大小无关，而与颗粒的排列方式有关。砂子的孔隙度为37%～50%，砂岩的孔隙度为0%～30%，土壤的孔隙度为43%～54%，灰岩和白云岩的孔隙度为4%～10%；一般沉积物的孔隙度为5%～25%。

渗透率：是孔隙介质中流体运动的另一个重要参数，定义为：

$$Q=\frac{K\Delta A}{\mu L} \tag{4.182}$$

式中Q为流动的速率（cm^3/s），Δ是压力梯度，A是横截面积，μ为流体粘度（cP）。L为长度，K为渗透率。渗透率随孔隙度的增大而增大，也随颗粒大小的增大而增大。

2. 孔隙介质中流体运动的基本特性

孔隙介质中的流体可当作连续介质处理。流体在孔隙介质中流动时，存在一个流速的临界点值（以雷诺数表示），当流速小子该临界点值时，其流态不变为定常流动，称为层流；在该临界点值以上的高速流动，尽管边界条件仍然稳定不变，但其流型却会瞬息变化，即变为不定常流，只要遭受极轻微的扰动就会形成涡流，这种有涡流的流动叫湍流。

当流体的流速较慢时，流体的运动服从达西定律，此时，流体渗流速度与压力梯度成线性关系，这种流动称为达西型流，把所有偏离这种线性关系的流动称为“非达西型流”，显然非达西型流是非线性的。引起非线性的非达西型流的原因主要有四种：（1）高速渗流；（2）分子效应；（3）离子效应；（4）流体率身的非牛顿态势。

对于某一粘性不大的流体在与孔隙壁相隔一薄的边界层的地方，也可以视为是一个非粘性流体，通过取一个足够小量，即按照粘度的数量级就可估算边界层的数量级，那么在边界层内对某种粘性流体的近似方程式就可以从（4.183）式中导出，这种方法就是“边界层理论”。

多孔介质中流体动力学行为可由一组质量守恒、动量守恒和能量守恒方程进行描述。

3. 孔隙介质中的均质流体动力学

均质流体在孔隙介质中的运动，当其为稳定的慢速流动时、可用达西定律来描述。动力学方程如下：

质量守恒方程：

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Phi\rho)+\nabla\cdot\rho q=0 \tag{4.183}$$

动量守恒方程（达西定律）

$$q=-\frac{K}{\mu}\cdot(\nabla P-\rho g) \tag{4.184}$$

能量守恒方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_E T)+\nabla\cdot(\rho q C_l T)=\nabla\cdot(K_E\nabla T) \tag{4.185}$$

式中 Φ 为孔隙度，ρ 为流体密度，K 为渗透率，μ 为流体粘度，P 为流体内压力，g 为重力加速度、C_E 为等效热容，C_l 为流体的定压比热容，K_E 为等效热传导系数，T 为温度，q 为流体速率。

在上述动力学方程中，与介质有关的参数如介质热导率、渗透率和孔隙度等在一定规模的地球化学区域内是可变的；但在实际研究工作中，我们可以采用 Boussinesq 近似法进行研究，即将研究区划分成若干个小区，在每一个小区中上述参数视为确定的值。也就是说，上述参数是分片定常的，可以从微分号中移出。由于研究区内温度的不均匀性所导致的流体密度的变化率 $\partial\rho/\partial t$ 或 $\nabla\rho$ 均较小，也可从微分号中移出。于是（4.183）、（4.184）、（4.185）式分别变为：

$$\nabla\cdot q=0 \tag{4.186}$$

$$q=\frac{K}{\mu}(\nabla P-g\rho K) \tag{4.187}$$

$$C_E\frac{\partial T}{\partial t}+\rho C_l q\nabla T=K_E\nabla^2 T \tag{4.188}$$

（4.187）式表明，热液流体的驱动力除内压梯度 ∇P 外，尚有由密度变化引起的热浮力 $g\rho K$。

此外，流体密度是温度的函数：

$$\rho=\rho_0\left[1-\alpha(T-T_0)-\beta(T-T_0)^2\right] \tag{4.189}$$

式中 ρ_0 为 T_0 时的参照密度，α、β 为常数（热膨胀系数）。

（4.186）、（4.187）、（4.188）、（4.189）式构成了多孔介质中均质流体的完整的流体动力学方程组。在这一方程组中，（4.187）式是一个矢量方程，数学处理较复杂，通常将（4.187）式代入（4.186）和（4.188）式以消去 q，并且为了便于研究流场在 X 方向定常不变时在直立 Y-Z 二维平面上的热液运动而引入流函数 Ψ，其定义为：

$$q_y=\frac{\partial\Psi}{\partial Z},\quad q_z=\frac{\partial\Psi}{\partial Y} \tag{4.190}$$

最后得到：

$$\nabla^2\Psi=-\frac{Kg\rho_0 a}{\mu}\frac{\partial T}{\partial Y} \tag{4.191}$$

$$C_E\frac{\partial T}{\partial t}+\rho C_l\left(\frac{\partial\Psi}{\partial Z}\frac{\partial T}{\partial Y}-\frac{\partial\Psi}{\partial Y}\frac{\partial T}{\partial Z}\right)=K_E\nabla^2 T \tag{4.192}$$

方程组（4.189）、（4.191）和（4.192）构成二维多孔介质中流体在热驱动下自由对流的基本动力学方程组。

上述多孔介质中热液运动的动力学方程是普适的。不同的热液成矿作用体系除表征

热液和介质特征的动力学参数不同外，还在于不同的边界条件和初始条件。假定我们所研究的区域是通过某一矿床的直立地质剖面，记其上界 Γ_1，下界为 Γ_2，左、右界面为 Γ_3，而全部边界为 Γ，$\Gamma=\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma_3$，则边界条件为：

$\Psi|_{\Gamma_1}=0$，$T|_{\Gamma_1}=$常数，$\left.\frac{\partial T}{\partial n}\right|_{\Gamma_2}=$常数，$\left.\frac{\partial T}{\partial n}\right|_{\Gamma_3}=0$，意思是上界面的温度定常，自下而上通过下界面的热通量定常，左、右界面的热能量为零，上界面和左右界面的流函数为零，下界面以下的流体运动可忽略，流函数亦为零。

对于与岩浆侵入作用有关的热液流体的运动，其初始条件可表示如下：

$\Psi|_{t=0}=0$，$T|_{t=0}=T_m$（岩体，T_m 为岩体侵入深度）

$T|_{t=0}=T_0+\beta\ (d-Z)$，$0\leq Z\leq d$，（围岩，$\beta$ 为正常地温增温率，d 为区域垂直深度）

导出了基本动力学方程组并确定了边界条件与初始条件后，即可利用有限元法求多孔介质流体动力学方程的数值解，并对所研究区域的温度场与热液流速场进行数值模拟。

二、断裂裂隙介质中的流体动力学

断裂裂隙介质是一种特殊的孔隙介质，目前一般分二种情况，一是只考虑流体在断裂中的流动，而断裂上下盘围岩中的流体运动忽略，或者是二者的相互影响忽略不计；二是把断裂与上下盘围岩结合起来研究，断裂当作整个孔隙介质中的一个特殊单元。前者目前主要应用双扩散对流理论进行研究，而后者作为一种特殊的孔隙介质进行处理。

1. 断裂裂隙中的流体动力学模型——双扩散对流理论

双扩散对流（double-diffusive convection）是指由于热扩散和物质扩散的双重扩散所引起的流体对流运动。当流体中受热不均匀而存在温度梯度、成分不均匀而存在组分的浓度梯度，并且由于温度梯度引起的密度梯度和由于浓度梯度引起的密度梯度方向相反时就会产生双扩散对流。流体沿陡倾断裂裂隙的流动可简化为两个直立无限大平板之间的运动。热液流体的温度梯度和浓度梯度均平行于此平板。此时，热液流体运动的动力学方程组如下：

连续性方程（质量守恒方程）：

$$\mathrm{div}\ \nu=0 \tag{4.193}$$

运动方程（Navier-Stokes 方程）：

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Delta\varphi)-\frac{\partial\varphi}{\partial Y}\frac{\partial(\Delta\varphi)}{\partial Z}+\frac{\partial\varphi}{\partial Z}\frac{\partial(\Delta\varphi)}{\partial Y}-\nu\Delta^2\varphi+\alpha g\frac{\partial T}{\partial Y}-\alpha_C g\frac{\partial C}{\partial Y}=0 \tag{4.194}$$

热传导方程：

$$\frac{\partial T}{\partial t}+\frac{\partial\varphi}{\partial Z}\frac{\partial T}{\partial Y}-\frac{\partial\varphi}{\partial Y}\frac{\partial T}{\partial Z}-K\Delta T=0 \tag{4.195}$$

扩散方程：

$$\frac{\partial C}{\partial t}+\frac{\partial\varphi}{\partial Z}\frac{\partial C}{\partial Y}-\frac{\partial\varphi}{\partial Y}\frac{\partial C}{\partial Z}-D\Delta C=0 \tag{4.196}$$

状态方程：

$$\rho=\rho_0\ [1-\alpha\ (T-T_0)\ +\alpha_C\ (C-C_0)] \tag{4.197}$$

上述动力学方程组中包含一系列表征热流体物理特征的参量，如流体的密度ρ、粘度系数ν、扩散系数D、定压比热容C、热导率K、热膨胀系数α、溶质膨胀系数α_C，在实际研究工作中，根据NaCl电解质水溶液的性质，并利用动力学参数的偏摩尔数或表观摩尔数量及矿物气液包裹体的成分计算可得到上述动力学参数的值。

2.断裂化孔隙介质中的流体动力学

对于断裂（裂隙）发育于孔隙介质中的情况，一般称为断裂化孔隙介质，此时流体既在断裂中流动，又可在断裂围岩中流动。流体在断裂化孔隙介质中运动的动力学模式及处理方法主要有以下三种：

（1）等效于孔隙介质的方法：将发育大量断裂裂隙的岩石粗略地看作为孔隙介质，其物理参数如孔隙度等取平均值。

（2）双倍孔隙度方法：将断裂化的孔隙介质赋予高渗透率，而孔隙区相对为低渗透率。整个体系用二个守恒方程（对应于每一个区）来描述，这二个方程用由二个区之间势能差异引起的流体迁移的非线性源项来联接。

（3）离散的断裂方法：该方法将断裂和孔隙围岩分别处理进体积元中，对每个体积元求解守恒方程。

第八节　化学反应与流体流动耦合动力学模型

自然界地球化学作用是各种转变过程和输运过程的耦合。其中最重要的转变过程是化学反应，最重要的输运过程为流体流动。近年来这一领域做了大量的工作，最具代表性的工作是Steefel和Lasaga（1994）[50]和Lichtner（1993）[39]。现以Steefel的工作为例做简要介绍。

下面一组质量守恒微分方程描述在多孔介质中流体流动与围岩发生化学反应的地球化学过程：

$$\frac{\partial(\phi C_i)}{\partial t}+\nabla\ (J_{disp}+J_{adv}+J_{diff})\ =R_i,\ (i=1,\ 2,\ \cdots\cdots N_{tot}) \tag{4.198}$$

式中C_i是溶液中溶解类型i的体积浓度（单位：摩尔/单位体积溶液），如果体系不是等温的，C_i可由流体密度ρ_f和摩尔浓度表示：

$$C_i=\rho_f m_i \tag{4.199}$$

N_{tot}是流体中溶解类型的总数；Φ是孔隙度；R_i是溶解类型i的总反应速度，可分成非均相溶解——沉淀反应项R_i^{min}和均相反应（溶液内部反应）项R_i^{aq}：

$$R_i=R_i^{min}+R_i^{aq} \tag{4.200}$$

非均相反应项R_i^{min}更进一步写成：

$$R_i^{min}=-\sum_{m=1}^{N_m}\nu_{im}\gamma_m \tag{4.201}$$

式中：γ_m为矿物m溶解或沉淀的反应速率，沉淀反应定义为正值，溶解反应定义为负值；ν_{im}是组分i在矿物m中的摩尔数，N_m是含有组分i的矿物的总数；

J_{disp}、J_{diff}和J_{adv}分别代表弥散、扩散和流动的通量，可分别写成：

$$J_{adv}=\mu C_i \tag{4.202}$$

式中 μ 是达西流量，$\mu=\Phi\nu$，ν 为流速，

$$J_{disp}=-D_h\nabla C_i \tag{4.203}$$

式中 D_h 是弥散张量

$$J_{diff}=-D^*\nabla C_i \tag{4.204}$$

式中 D^* 是多孔介质中的分子扩散系数。D_h 和 D^* 合在一起可写作 D。溶液中的均相化学反应一般比矿物与溶液内的均相化学反应要快的多。为减少独立方程数，将溶液中溶解类型分成两组，一组是主要的类型，另一组为二次的类型，这两个组的划分不是唯一的，可以指定含 i 组分的任何类型为主要类型，两者的联系如下：

$$A_i=\sum_{j=1}^{N_C}v_{ij}A_j \tag{4.205}$$

式中 A_j 和 A_i 分别代表主要类型和二次类型的分子式，v_{ij}是主要溶解类型 j 在一摩尔二次类型中的摩尔数，N_C 为系统中主要溶解类型数。这样方程（4.198）可简化为：

$$\frac{\partial(\phi C_j)}{\partial t}+\nabla(\mu C_j-D\nabla C_j)=R_j^{min}+R_j^{aq} \tag{4.206}$$

由方程4.206在给定一定的初始条件、边界条件和有关的常数时，可模拟在考虑多种作用的固定条件下流体流经岩石时发生的地球化学过程。

参 考 文 献

[1] 李如生，1986，非平衡态热力学和耗散结构，230，清华大学出版社，北京。

[2] 尼科利斯 G. 和普利高京 I.，1991，非平衡系统的自组织，593，科学出版社，北京。

[3] 於崇文等，1988，云南个旧锡、多金属成矿区内生成矿作用的动力学系统，中国地质大学出版社，北京。

[4] Aagaard, P. and Helgeson, H. C., 1982, Thermodynamic and aqueous solution: Theoretical consideration, Amer. J. Sci., **282**, 237～285.

[5] Berkavitz, B. et al., 1988, Continuum models for contaminant transport in fractures porous formations, Water Resour. Res., **24**, 1125～1236.

[6]Berman, R. G., 1988, Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system Na_2O-K_2O-CaO-MgO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2-H_2O-CO_2, J. Petrology, **29**, 445～522.

[7]Berner, R. A., 1980, Early Diagenesis, Princeton Univ. Press, Princeton, NJ.

[8]Berner, R. A., 1981, Kinetics of weathering and diagenesis, In: A. C. Lasaga and R. J. Kirkpatrick (ed.), Kinetics of Geochemical Processes, Rev. Mineral., 8, 111～134, Mineral. Soc. Am., Washington, D. C..

[9]Brantley, S. L. et al., 1986, Dissolution at dislocation etch pits in quartz, Geochim. et Cosmochim. Acta, **50**, 2349～3378.

[10] Bruno, J. et al., 1991, The kinetics of dissolution of UO_2 under reducing conditions and the influence of an oxidized surface lager (UO_{2+x}): Application of a continuous flow-through reactor, Geochim. et. Cosmochim. Acta, **55**, 647～658.

[11] Casey, W. H. et al., 1988, Crystal defects and the dissolution kinetics of rutile, Geochim. et Cosmochim. Acta, **52**, 1545～1556.

[12]Creral, D. A. and Barnes, H. L., 1976, Ore solution chemistry: V. Solubilities of chalcopyrite and chalcocite assemblages in hydrothermal solutions at 200℃ to 350℃, Ecom. Geol., **71**, 772～794.

[13]Creral, D. A. et al., 1978, Solubility of the buffer assemblage pyrite+pyrhotite+magnetite in NaCl solutions from 200 to 350℃, Geochim. et Cosmochim. Acta, **42**, 1427～1437.

[14]Creral, D. A. et al., 1985, Chemical controls on solubility of ore-forming minerals in hydrothermal solutions, Canad.

Mineral., **23**, 333～352.

[15] Dibble, W. E. et al., 1981, Non-equilibrium water rock interactions: I. Model for interface-controlled reaction, Geochim. et Cosmochim. Acta, **45**, 79～92.

[16] Ganguly, J. and Saxena, S. K., 1987, Mixtures and mineral reactions, Spring-Verlay, 290.

[17] Garrels, E. M. and Christ C. M., 1985, Solutions minerals and equilibria, Freeman and Cooper, 450.

[18] Grandstaff, D. E., 1977, Some kinetics of bronzite orthopyroxene dissolution, Geochim. et Cosmochim. Acta, **41**, 1097～1103.

[19] Grandstaff, D. E., 1980, The dissolution of forsseeritic olivine from Hawaiian beach sand, Proc. Third Int. Symp. On Water-Rock Interaction, 72～74, Int. Ass. Geochemisty and Cosmocbemistry, Edmonton, Canada.

[20] Grigull, V., 1982, Properties of water and steam in Si-Units, 3-ed., springer, Heidelberg.

[21] Helgeson, H. C. and Kirham D. H., 1974, Theoretical predications of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures, I: Summary of the thermodynamic-electrostatic properties of solvent, Amer. J. Sci., **274**, 1089～1198.

[22] Helgeson, H. C. and Kirham, D. H., 1974, Theoretical predications of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures, II: Debye-Huckel parameters for activity coefficients and relative partical model properties, Amer. J. Sci., **274**, 1199～1261.

[23] Helgeson H. C. et al., 1978, Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals, Amer. J. Sci., **278A**, 1～229.

[24] Helgeson, H. C. et al., 1984, Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solution: **I**. Rate constants, effective surface area and the hydrolysis of feldspar, Geochim. Cosmochim. Acta, **48**, 2405～2432.

[25] Helgeson, H. C., 1969, Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures, Amer. J. Sci., **167**, 709～804.

[26] Helgeson, H. C., Kirham, D. H. and Flowers, G. C., 1981, Theoretical predications of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures, IV: Calculation of activity coefficient osmotic coefficients, and apparent model and standard and relative partical molar properties to 600℃ and 5kb, Amer. J. Sci., **281**, 1249～1516.

[27] Henley, et al., 1984, Fluid-mineral equilibria in hydrothermal systems, Review in Econmic Geology 1, 257, Society of Ecom. Geol, Chelseam MI..

[28] Hilbert, R. et al., 1981, PVT data for water in the ranges 25 to 600℃ and 100 to 1000bar, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **85**, 636～643.

[29] Holland, T. J. B. and Powell, R., 1990, An enlarged and updated internally consistent thermodynamic data set with uncertainties and corelations: the system K_2O-Na_2O-MgO-MnO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2-C-H_2-O_2, J. Metamorphic Geol., **8**, 89～124.

[30] Kieffer, S. W. and Navarotsky, A., 1985, Microscopic to macroscopic atomic environments to mineral thermodynamics, In: Reviews in mineralogy, **14**, Mineral. Soc. Am., Book Crafters, Inc., Chelsea, Michigan, 428.

[31] Knauss, K. G. and Walery, T. J., 1988, The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 70℃, Geochim. et Cosmochim. Acta, **52**, 43～53.

[32] Lasaga, A. C. and Blum, A. E., 1986, Surface Chemistry, etch pics and mineral-water reactions, Geochim. et Cosmochim. Acta, **50**, 2363～2379.

[33] Lasaga, A. C. and Gibbs, G. V., 1990, Ab initio quantum mechanical calculations of water-rock interactions adsorption and hydrolysis reaction, Amer. J. Sci., **290**, 263～295.

[34] Lasaga, A. C., 1981, Rate laws of chemical reactions, In: A. C. Lasaga and R. J. Kirkpatrick (ed), Kinetics of geochemical processes, Rev. Mineral., **8**, Mineral. Soc. Am., 1～68, Washigton, D. C..

[35] Lasaga, A. C., 1984, Chemical kinetics of water-rock interactions, J. Geophys. Res., **89**, 4009～4025.

[36] Lichtner, P. C., 1985, Continuum model for simulataneous chemical reactions and mass transport in hydrothermal

systems, Geochim. Cosmochim. Acta, **49**, 779~800.

[37]Lichtner, P. C., 1988, The quasi-stationary state approximation to compled mass transport and fluid-rock interaction in a porous medium, Geochim. Cosmochim. Acta, **52**, 143~165.

[38]Lichtner, P. C., 1992, Time-space continuum description of fluid-rock interaction in permeable media, Water Res. Res., **28**, 3135~3155.

[39]Lichtner, P. C., 1993, Scaling properties of time-space kinetic mass transport equations and the local equilibrium limit, Amer. J. Sci., **293**, 257~296.

[40]Murphy, W. M. and Helgeson H. C., 1987, Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solution, Ⅱ. Activated complexes and the pH dependence of the rates of feldspar, pyroxene, wollastonite and olivine hydrolydid, Geochim. Cosmochim. Acta, **51**, 3137~3153.

[41]Murphy, W. M. and Helgeson, H. C., 1989, Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solution, Ⅳ. Retrieval of rate constants and actication parameters for the hydrolysis of pyroxene, wollastonite, olivine, andalusite, quartz aod nepheline, Amer. J. Sci., **289**, 17~101.

[42]Nordstrom, D. K. and Munoz, J. L., 1985, Geochemical thermodynamics 200~201, the Beuzamin/Cummings Publishing Co., Inc.

[43]Plummer, L. N., Geochemical modeling of water-rock interaction: Past, Present future, water-rock interaction, Kharaka and Maest (eds.), Balkema, Rotherdam, ISBN 90 54100753, 1992.

[44]Rimstidt, J. D. and Barnes, H. L., 1980, The kinetics of silica-water reactions, Geochim. Cosmochim. Acta, **44**, 1683~1699.

[45]Rimstidt, J. D. and Dove, P. M., 1986, Mineral/solution reaction rates in a mixed flow reactor: wollastonite hydrolysis, Geochim. Cosmochim. Acta, **50**, 2509~2516.

[46]Robie, R. A. et al., 1978, Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298. 15K and 1bar (10^5 pascals) pressure and at high temperatures, 1~456, U. S. Geol. Surv. Bull., 1452.

[47]Saxena, S. K., 1973, Thermodynamics of rock-forming crystalline solution, New York, Springer-Verlag.

[48] Schott, J. et al., 1981, Mechanism of pyroxene and amphibole weathering, I. Experimental studies of iron free minerals, Geochim. Cosmochim. Acta, **45**, 2123~2135.

[49]Spencer, K. J. and Lindsly D. H., 1981, Asolution model for coexisting iron-titanium oxices, Amer. Mineral., **66**, 1189~1201.

[50]Steefel, C. I. and Lasaga, A. C., 1994, A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation-dissolution reactions with application to reactive flow in single phase hydrothermal systems, Amer. J. Sci., **294**, 529~592.

[51]Toulmin, P. III and Barton, P. B. Jr., 1964, A thermodynamic study of pyrite and pyrhorite, Geochim. Cosmochim. Acta, **28**, 641~671.

[52]Walther, J. V. and Wood, R. J., 1986, Mineral fluid reaction rates, In: J. V. Walther and J. R. Wood (ed), Fluid-rock Interactions During Metamorphism, Advance in Phsical Geochemistry, **5**, 194~212, Spring-Verlag, New York.

[53]Wieland, E. et al., 1988, The coordination chemistry of weathing: Ⅱ. A generalization on the dissolution rates of minerals, Geochim. Cosmochim. Acta, **52**, 1969~1981.

[54]Yishan Zeng, Ruiying Ai and Tengzhen Wang, 1989,, Solubility of the magnetite + hematite buffer assemblage and iron speciation in sodium chloride solutions at 300 C and 500 bars, Geochim. Cosmochim. Acta, **53**, 1875~1882.

[55]Zen E-an, 1966, Construction of pressure-temperature diagrams for multicomponent systems after the method of schreinemakers——A Geometric Approach, U. S. Geol. Surr. Bull. 1225.

第五章　微量元素地球化学基本概念及有关理论问题

第一节　微量元素的概念及分类

在常见的地球化学文献中，人们常将O、Si、Al、Fe、Ca、Mg、Na、K、Ti等九种元素（它们的地壳丰度共占99%左右）以外的其它元素统称为微量元素或痕量元素、杂质元素、副元素、稀有元素、次要元素等（Trace，Minor、Micro，Rare，Oligo elements）。它们在岩石中的含量一般在1%或0.1%以下（即低到W.诺达克和I.诺达克提出的所谓无所不存在的含量），含量单位常以10^{-6}或10^{-9}表示。O'Nions等将含量等于或小于10^{-3}的任何一种元素称为痕量元素。考虑到目前多数地球化学论文的习惯用法，本书采用微量元素一词，它包括痕量元素和微量元素。然而，主要元素与微量元素的区分是相对的，常因具体的研究对象而异。Gast（1968）[15]认为，微量元素是指不作为体系中任何相的主要组分（化学计量）存在的元素。在化学作用过程中实际起作用的是摩尔浓度，因此，在地球化学中对微量元素概念的严格定义应是：只要元素在所研究客体（地质体、岩石、矿物等）中的含量低到可以近似地用稀溶液定律描述其行为，该元素可称为微量元素。

在矿物中，微量元素主要以下列形式存在：

1. 在快速结晶过程中陷入囚禁带内；
2. 在主晶格的间隙缺陷中；
3. 在固溶体中替代主要相的原子。

Goni和Guillemin（1968）认为，可以把矿物中的微量元素按分布分成两组：

1. 可以取代某一矿物晶格中其它元素（类质同象置换）的微量元素；
2. 晶格以外的元素（晶间位置，如晶粒边界；晶内位置，如解理、裂隙等）。

目前，还没有建立对微量元素进行地球化学分类的统一标准，分类方案常因研究对象和研究目的不同而异。60年代以前，一般沿用戈尔德施密特的元素地球化学分类系统，如亲石元素、亲铁元素、亲铜元素、亲气元素等。有时则按它们在元素周期表中的位置以化学性质进行分类，如稀碱金属Li、Rb、Cs等；稀有元素Be、Nb、Ta、Zr、Hf等；稀土元素（La系、Y）；过渡族元素TME（Fe、Co、Ni、V、Ti、Cr、Cu）等。J. Jadwab（1953）将微量元素分为两类：（1）结晶化学元素的结合，仅受结晶化学因素控制；（2）标型化学元素，它们对供给条件和共生条件很敏感。

随着微量元素分配理论和定量模型的发展，对微量元素的地球化学分类也发生了较大变化。概括起来可大致分为三套系统。

一、以微量元素在固相-液相（气相）间的分配特征分类

随着元素在矿物-熔体之间分配系数概念的建立，特别是矿物分配资料的大量积累，使得对微量元素在岩浆作用过程中的地球化学行为有了较深入了解，相继提出了如下分类概念：

不相容元素（incompatible elements）和相容元素（compatible elements）：这种分类概念是基于许多地球化学作用过程常常存在液相和结晶相（固相）共存的体系，例如，含矿溶液的成矿过程；地幔或地壳通过熔融形成岩浆的过程；岩浆的结晶分异过程。在这些体系的地球化学过程中，微量元素在液相和固相间进行分配，一般情况下，这种分配是不均等的。由于微量元素晶体化学性质和地球化学行为的差异，有些元素容易进入结晶相，而在液相中浓度迅速降低。例如，Ni、Co易进入橄榄石，V易进入磁铁矿，Cr易进入尖晶石，Yb易进入石榴子石，Eu易进入斜长石。对在岩浆结晶过程（或由固相部分熔融）中易进入或保留在固相中的微量元素，统称为相容元素。相反，在这些过程中不易进入固相，而保留在与固相共存的熔体或溶液中，因而在液相中浓度逐渐增加，如Li、Rb、Cs、Be、Nb、Ta、W、Sn、Pb、Zr、Hf、B、P、Cl、REE、U、Th等，这些元素统称为不相容元素。显然，在任何固-液-气相平衡体系中，相容元素总是“喜欢”固相，而不相容元素则总是“喜欢”液相或气相。

从分配系数的概念出发，相容元素的总分配系数大于1，而不相容元素的总分配系数小于1。按总分配系数（D_0）的大小，不相容元素又可分为两组：

$D_0<0.1$，如K、Rb、U、Th、Pb、LREE

$0.1<D_0<1$，如Zr、Nb、Ta、HREE

对于D_0值范围为0.02～0.06的微量元素称为强不相容元素。当元素的总分配系数与1比较可忽略不计时，称为岩浆元素，而与0.2～0.5比较可忽略不计时称为超岩浆元素。Wood (1979)[28]则提出了亲湿岩浆元素（Hygromagmatophile Elements简称HYG）来代替不相容元素和大离子亲石元素。亲湿岩浆元素是指分配系数小于1的微量元素，它们在熔融过程中进入液相，在结晶过程中进入残余相。它又可分出强亲湿岩浆元素（more-Hygromagmatophile elements），它们的分配系数小于0.01，如Rb、Cs、K、U、Th、Ta、Nb、Ba、La、Ce等。

许多不相容元素常具有不寻常的离子半径或离子电荷（很小或很大），如K、Rb、Nb、Ta、W、Sr、Ba、Pb、LREE等的离子半径或电荷很大，这些亲石的大离子半径元素称为大离子亲石元素（Large Ion Lithophile Elements，简称LIL）。在这种概念下，可以将不相容元素分为两组：一为大离子亲石元素（LIL），二为高场强元素（High Field Strengtb Elements简称HFS）。前者指K、Rh、Sr、Ba、Cs等，它们的特点是离子电位<3，易溶于水，地球化学性质活泼。后者则恰相反，它们具有较高的离子电荷，离子电位>3，不易溶于水，如Th、Nb、Ta、P、Zr、Hf、HREE等。

Hofmann (1988) 提出了两种确定壳-幔分异过程中亲石元素相容性顺序的方法：第一种方法是根据元素在大陆地壳中平均浓度与其在原始地幔中浓度的比值，即以元素在原始地幔中的浓度为标准将大陆地壳中元素平均浓度规一化，规一化数值的大小次序即

为元素相容性的顺序，数值最大的相容性最低，反之，相容性最强。陆壳中最富集的元素的规一化值为50～100（Cs、Rb、Ba、Th），它们是强不相容元素。元素相容性实质上是总分配系数大小的顺序，因此，只要能得到总分配系数的计算值，就可将元素相容性定量化。这可通过下述方法达到，强不相容元素的总分配系数可视为零。在这种情况下，由部分熔融公式可得出熔体中元素的规一化浓度：$C^{*}_{熔体}=1/F$

F 值可据此式计算出。根据质量平衡原理，可以计算出总分配系数 D：

$$D=\frac{C^{*}_{残留}}{C^{*}_{熔体}}=\frac{1-C^{*}_{熔体}F}{(1-F)\ C^{*}_{熔体}} \tag{5.1}$$

式中 F 为原始地幔形成大陆壳时的熔体的比例，由强不相容元素的浓度计算出 $F=0.016$；$C^{*}_{熔体}$ 为陆壳中元素浓度相对于原始地幔浓度的规一化值。

由上式计算所得 D 值的大小就是元素相容性的量度，D 值大的相容性强，反之则相容性弱。亲石元素相容性增加的排列顺序如下：Rb、Pb、U、Th、Ba、K、La、Ce、Nb、Pr、Sr、Nd、Zr、Na、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Yb、Er、Y、Tm、Ti、Lu、Cu、Sc、Co、Mg、Ni。这种计算方法是假设在陆壳和洋壳形成过程中元素总分配系数相同（或至少近似相同）。

第二种方法是仅根据海洋玄武岩的化学特征，不考虑陆壳。该方法用两元素浓度比值对其中一元素的浓度的斜率来确定相容性顺序。当斜率为零时，这两个元素的相容性是相同的；如果斜率大于零，则分子中的元素是更不相容的。

由上述两种方法所得出的元素相容性顺序基本相同，仅有Pb、Nb、Ta等出现异常。这是因为Pb、Nb、Ta在地幔熔融的不同阶段相容性有明显改变：在陆壳形成阶段，Nb、Ta是中等不相容的（不相容性与Ce相近），但在洋壳形成阶段则为强不相容元素（不相容性与U、K相似）。Pb的行为恰与Nb、Ta相反，在陆壳形成时为高度不相容元素（与Ba相似），但在洋壳形成时则为中等不相容元素（与Ce相似）。

由上述方法所得出的元素相容性顺序，基本上概括了壳-幔形成的总体过程中元素在地幔、陆壳、洋壳之间分配的特点。由于元素相容性实质上是其总分配系数大小的顺序，而分配系数明显受体系成分、温度和压力等因素控制，因此，在具体的地质地球化学作用过程中元素的相容性会发生改变。例如，稀土元素在多数情况下为不相容元素，但在酸性体系中由于岩浆结晶过程中熔体结构的变化，使得稀土元素不易保留在残余熔体中而大部分进入富稀土的副矿物（如独居石，褐帘石、磷钇矿等）相中，成为相容元素。基于这种情况，D. Bonen等（1980）[7]把不相容元素分为长期不相容元素（Long Term Incompatible Elements，简称LTE）和短期不相容元素（Short Term Incompatible Elements，简称STE），前者指从玄武质岩石到中性岩类（它们的分异指数 $DI<63$），均保持不相容特征的元素，如La、Ce、Ta、Th、Hf；后者则指在玄武质岩石范围内（$Ni<2.0\times10^{-4}$ $P_2O_5<7.5\times10^{-5}$）或玄武质岩石范围外（分异指数 $DI>50$）保持不相容性的元素，如U、Sr、Ba、P等。

二、以熔融过程中挥发与难熔程度分类

在宇宙化学及地球形成与演化研究中，常常涉及星云凝聚、熔融及硅酸盐熔体，因

此 Ringwood (1966) 提出了挥发元素及难熔元素的分类（表 5.1）。由于在行星形成和演化过程中存在过一个高温阶段，元素的挥发与难熔程度是一个很重要的特性，它可以从一个角度解释元素在地球中富集与亏损的规律，也可根据挥发性金属的含量计算太阳系各行星的形成温度。

表 5.1　按硅酸盐熔体在高温还原条件下元素的相对挥发性所作的元素分类

（转引自从柏林，1979）[1]

难熔组	挥发组	可能的挥发形式
A. 亲氧元素		
Mg Al Si P Ca Sc Ti Sr Ba Y Zr Nb Hf REE Ta Th U	H C N F Cl Br I S Se Te Na K	H_2O CO N_2 硅和金属卤化物、氢氧化物、元素
B. 亲铁元素		
Fe Co Ni V Cr Mn Ca Ag Au Mo W Rh Pd Re Ir Pt	Zn Cd Hg Tl Pb As Sb Bi Se Te Ga Sn In	元素 低价氧化物、硫化物

挥发与难熔元素的区分往往有某些随意性，一般说来，挥发性元素是指那些在 1 300～1 500℃，适度还原条件下通常能从硅酸盐熔体中挥发出来的元素，而难熔元素（或非挥发性元素）则是在这种条件下不能挥发的元素。

在宇宙化学研究中，除分出难熔元素与挥发元素外，还分出了易熔元素，并将它们分出五个亚组，即：难熔元素（亲石元素、亲铁元素）；易熔元素（亲硫元素）；挥发元素（亲气元素、太阳元素）。

三、以元素在地球(地壳)形成和演化过程中分散与富集特点分类

在地球的形成和演化过程中，似乎很多元素在从地核到地壳的垂直方向上发生过分离作用，例如大离子亲石元素有明显地从下地幔及地核向上地幔，最终向地壳富集的趋势。Y. G. Shcherbakov 发现，元素在超基性岩、玄武岩、花岗岩、页岩中的分布，相对于陨石的浓度系数与其核电荷及半径分布的趋势呈非线性依赖关系，元素在地球外圈（如岩石圈）的富集程度，即“离心力”随其化学活动性增加而增加，又随其活动性化合物的密度及丰度的减少而增加。陨石是地球的初始物质，元素在陨石中的丰度 μ 代表了其初始浓度。玄武岩是地幔熔融的产物，元素在玄武岩中的丰度 V 也是元素离心程度的基本参数。页岩是地壳中分布较广的沉积岩，一般常把页岩中元素丰度 C 作为地壳丰度的代表。因此，这三个参数（μ、V、C）之间的关系是划分元素在地球形成演化过程中的基本参数，根据 V/μ、C/V 比值的关系可将化学元素划分出下列四组：

1. 向心元素 C_1 (centripetal)：$V/\mu<1$、$C/V<1$

包括 Mg、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pt、Os、Ir、Pd、Au

2. 最弱离心元素 C_2 (minimal-centrifugal)：$V/\mu>1$、$C/V<1$

包括 P、Na、Ca、Sc、Ti、V、Mn、Zn、C、N、Cl、Br、I

3. 弱离心元素 C_3 (deficiency-cetrifugal)：$V/\mu<1$、$C/V>1$

包括 Ga、Ge、As、Se、Sn、Te、Bi、Re、Mo

4. 离心元素 C_4 (centrifugal)：$V/\mu>1$、$C/V>1$

包括 Li、Rb、Cs、Sr、Ba、Y、RE、Zn、Hf、Nb、Ta、Th、B、Al、In、Tl、Si、Pb、Sb、U、F、O。

此外还有最大离心元素，是指在水圈、气圈和有机质中的丰度高于陨石、玄武岩和页岩中丰度的那些元素。

这种分类有助于了解元素的成矿作用以及地壳化学演化特点。例如，从海洋地壳到大陆地壳，从优地槽→冒地槽→造山带→地台的地球化学特点是离心元素越来越富集，富集向心元素 C_1 的矿床与超基性岩有关；富集离心元素和弱离心元素的矿床与花岗岩类有关；富集最弱离心元素，向心元素和部分弱离心元素的矿床与辉长岩类有关。

另一分类是聚集元素与分散元素（G. Tischendorf，1985），是根据元素的丰度，形成矿物的种数及聚集分散程度所进行的分类（图 5.1）。分散元素是指从一级近似而言，不形成矿物或只能形成少数矿物的元素，不存在它们的独立矿床。而聚集元素是指优先形成矿物的元素，是典型的形成矿床的元素。以元素的地壳丰度为横坐标，以该元素所形成的矿物种数 n 为纵坐标，可见它们之间存在线性关系。（见本书第一章图 1.5）

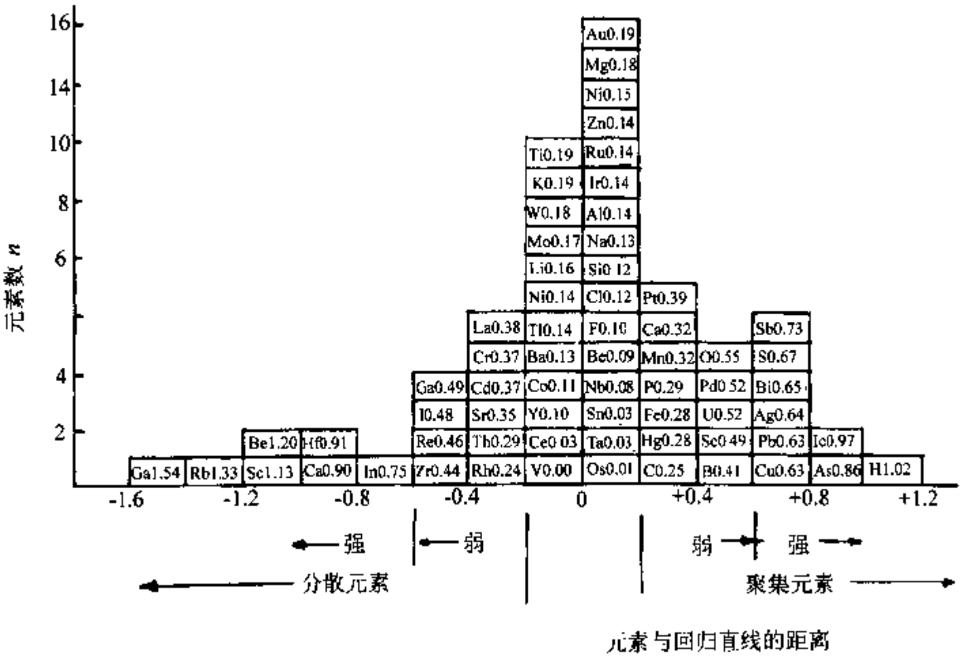


图 5.1　分散元素与聚集元素的定量分类

（Tischendorf，1985）

这种分类是建立在元素的丰度与所形成矿物的种数上，对于探讨元素的成矿作用有一定帮助。

元素的分类系统不限于上述几类，往往因为研究目的和对象不同而异。

第二节　稀溶液与亨利定律

微量元素的基本行为是符合稀溶液定律。溶液由溶质（占比例小的部分）和溶剂（占比例大的部分）组成。一种微量元素作为一种次要成分出现在一个体系中时，可将其

看作为溶质，由于其含量低，可作稀溶液对待，可以用稀溶液定律描述其行为。在理想溶液中没有混合焓，即 $H_{混合}=0$。在实际溶液中，溶质之间、溶质与溶剂之间彼此相互作用，$H_{混合}\neq 0$，活度对理想的混合曲线发生不同程度偏离（图 5.2）。该图是对一微量元素在溶液中行为的说明。α_i^j 为在液相或固相中的活度，X_i 是实际的摩尔分数。由活度定义：在相 j 中组分 i 在给定 P、T 和组成时的化学势 μ_i^j 与在标准状态时化学势 μ_i^0 之差：

$$\alpha_i^j=\exp\left(\frac{\mu_i^j-\mu_i^0}{RT}\right) \tag{5.2}$$

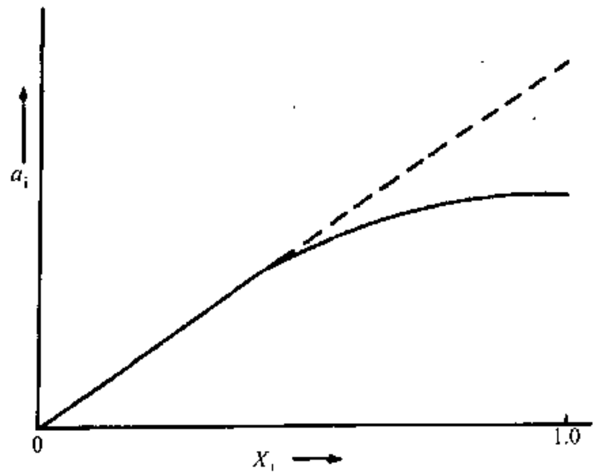


图 5.2　活度对理想混合曲线

在稀溶液中，溶质（微量组分）之间的作用是微不足道的，溶质与溶剂之间的相互作用制约溶质的性质。在无限稀释的极限情况下，一切溶质（微量组分）呈相同行为，在图 5.3 中为直线关系（$X_i\rightarrow 0$），即微量组分活度与其浓度成正比，这就是亨利定律，即：在极稀薄溶液中，溶质的活度正比于它的摩尔分数：

$$a_{溶质}=KX_{溶质} \tag{5.3}$$

式中 K 为亨利常数，它代表在高度稀释时溶质的活度系数，与组分浓度 X_i 无关，而受 P、T 及体系性质控制。

在微量元素地球化学研究中亨利定律是一基本理论问题。由图 5.3 可以看出，在微量组分浓度增加时其行为会逐渐偏离亨利定律（图中右半部实线）。因此，亨利定律的适用范围，是微量元素地球化学研究的基本问题之一。从理论上讲，如果在不同浓度范围的一系列固液相分配实验表明，可以将实验结果外推通过固液相浓度投影的原点，即在固液相之间的分配系数保持恒定，就可以认为该元素在实验浓度范围内符合亨利定律，所获得的分配系数可以有把握地用于自然环境。Drake（1975）[12]和 Hollway（1975，1978）研究了 Sm、Sr、Ba 在斜长石-熔体系统中的亨利定律行为。实验结果表明，对于在液相线上只保持一小时的样品，Sm 在斜长石和熔体之间分配系数随 Sm 浓度降低而增加，偏离亨利定律；而将样品在液相线上保持 24 小时，分配系数与 Sm 浓度无关，Sm 的浓度在 3.0×10^{-6} ～ 5.0×10^{-2} 之间其分配系数保持恒定。Sr 和 Ba 服从亨利定律的浓度范围更大（图 5.3）。Grutzeck 等（1973）[17]研究了 9 个稀土元素（La、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Lu）在透辉石和硅酸盐体之间的分配系数，发现稀土元素浓度可达 2%，其分配系数

基本保持不变。Green (1983)[16]指出，实验中所掺入的微量元素，只要其浓度大到足以使晶体中缺陷的位置饱和，并且进入“正常”结晶学位置的微量元素控制了所观察到的分配行为，那么亨利定律对于微量元素重量浓度高达百分之几的体系似乎也是适用的。

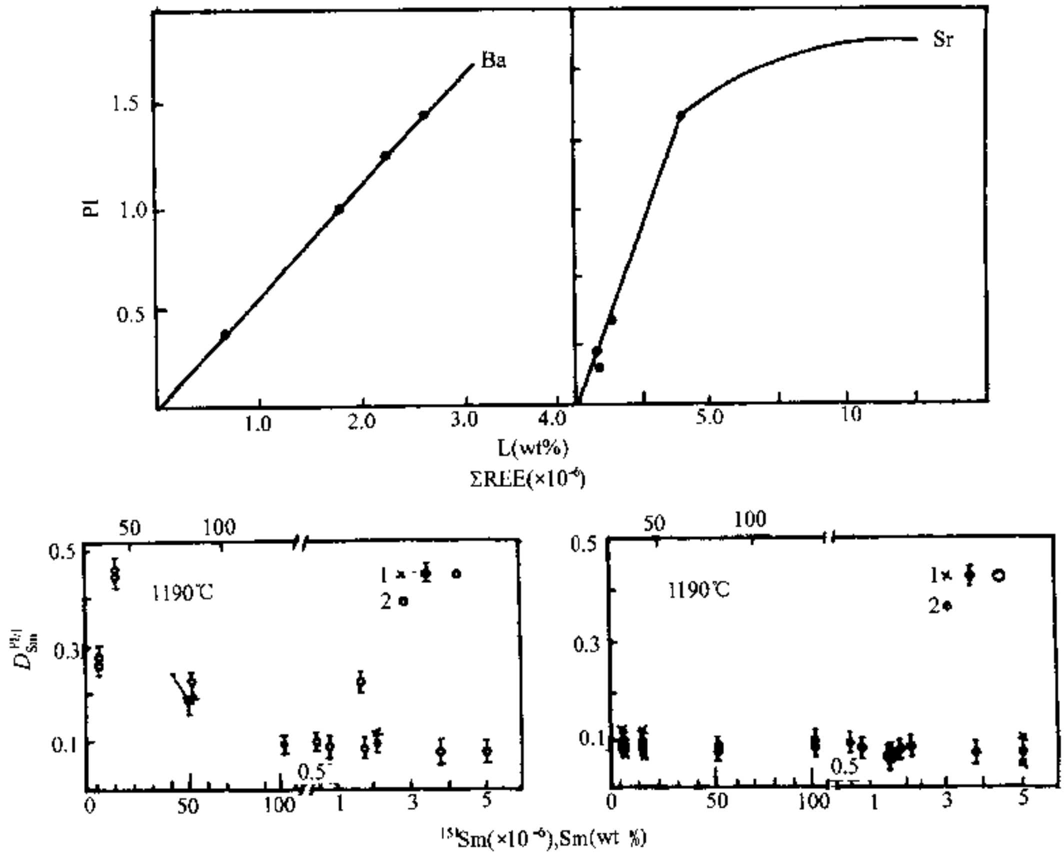


图 5.3 Sm、Sr 和 Ba 在斜长石-熔体间分配系数的实验结果

P 斜长石；L 熔体，1 Drake 和 Holloway，1978；2 Drake，1975

Ottonello(1983)[24]将不同学者对微量元素在硅酸盐固相中符合亨利定律行为的浓度上限实验结果综合于表 5.2 中，表中一些数据在极大程度上是近似值，有的未给出微量元素的浓度限制，只是给出了微量元素与携带元素比值的临界值。

表 5.2 硅酸盐固相中实验测定的微量元素亨利定律的浓度限度

(Ottonello，1983)

平衡	温度	压力	微量元素	载体元素	固相中亨利定律的浓度限度
钠长石 热液					
溶液	600℃	2kbar	Rb	Na	$(Rb/Na)_{Ab}=3\times10^{-4}$
溶液	600℃	1kbar	Rb	Na	$(Rb)_{Ab}=3.3\times10^{-6}$
溶液	600℃	880bar	Rb	Na	$(Rb)_{Ab}=0.16$
溶液	600℃	2kbar	Cs	Na	$(Cs/Na)_{Ab}=3\times10^{-5}$
溶液	500℃	1kbar	Cs	Na	$(Cs)_{Ab}=5\times10^{-6}$
溶液	600℃	880bar	Rb	Na	$(Cs)_{Ab}=5\times10^{-4}$
溶液	600℃	1kbar	Sr	Na	$(Sr)_{Ab}=1.34\times10^{-4}$
溶液	600℃	1kbar	Ca	Na	$(Ca)_{Ab}=9.14\times10^{-4}$

续表 5.2

平衡	温度	压力	微量元素	载体元素	固相中亨利定律的浓度限度
溶液	600℃	880bar	K	Na	$(K)_{Ab}=1.5\times10^{-4}$
透长石-热液					
溶液	800℃	1kbar	Cs	K	$(Cs/K)_{Sa}=10^{-2}$
溶液	700℃	1kbar	Cs	K	$(Cs)_{Sa}=6\times10^{-5}$
溶液	600℃	1kbar	Cs	K	$(Cs)_{Sa}=7.16\times10^{-4}$
溶液	500℃	1kbar	Cs	K	$(Cs/K)_{Sa}=5\times10^{-3}$
溶液	400℃	1kbar	Cs	K	$(Cs/K)_{Sa}=10^{-2}$
溶液	600℃	800bar	Cs	K	$(Cs)_{Sa}=4.8\times10^{-4}$
溶液	600℃	1kbar	Rb	K	$(Rb)_{Sa}=3.23\times10^{-2}$
溶液	600℃	800bar	Rb	K	$(Rb)_{Sa}\approx10^{-2}$
溶液	600℃	1kbar	Ba	K	$(Ba)_{Sa}=4.92\times10^{-3}$
溶液	600℃	1kbar	Sr	K	$(Sr)_{Sa}=1.57\times10^{-4}$
溶液	600℃	1kbar	Na	K	$(Na)_{Sa}=8.3\times10^{-3}$
溶液	600℃	800bar	Na	K	$(Na)_{Sa}=8.5\times10^{-4}$
溶液	600℃	1kbar	Ca	K	$(Ca)_{Sa}=7.2\times10^{-5}$
斜长石-硅酸盐熔体					
熔体	1190℃	1atm	Sm	Ca	$(Sm)_{Pl}=3.8\times10^{-3}$
熔体	1190℃	1atm	Sm	Ca	$(Sm)_{Pl}\approx5\times10^{-3}$
熔体	1190℃	1atm	Ba	Ca	$(Ba)_{Pl}=1.45\times10^{-2}$
熔体	1190℃	1atm	Sr	Ca	$(Sr)_{Pl}=7.02\times10^{-2}$
碱性长石-硅酸盐熔体					
熔体	780℃	8kbar	Rb	K	$(Rb)_{Fel}\approx4\times10^{-3}$?
熔体	780℃	8kbar	Sr	K?,Ca?	$(Sr)_{Fel}\approx3\times10^{-3}$?
熔体	780℃	8kbar	Ba	K?,Ca?	$(Ba)_{Fel}\approx4\times10^{-2}$?
铷长石-热液					
溶液	600℃	800bar	Na	Rb	$(Na)_{Rb-Fel}=4\times10^{-3}$
溶液	600℃	800bar	K	Rb	$(K)_{Rb-Fel}=1.2\times10^{-2}$
溶液	600℃	800bar	Cs	Rb	$(Cs)_{Rb-Fel}=4\times10^{-4}$
霞石-热液					
溶液	600℃	2kbar	Rb	Na	$(Rb/Na)_{Ne}=10^{-3}$
溶液	600℃	2kbar	Cs	Na	$(Cs/Na)_{Ne}=10^{-4}$
白云母-热液					
溶液	600℃	1kbar	Li	K	$(Li/K)_{Mu}=7\times10^{-3}$
溶液	400℃	1kbar	Cs	K	$(Cs/K)_{Mu}=10^{-2}$
橄榄石-硅酸盐熔体					
熔体	1184℃	1atm	Ni	Mg	$(Ni)_{Ol}\approx4.7\times10^{-2}$
熔体	1350℃	1atm	Ni	Mg	$(Ni)_{Ol}\approx1.8\times10^{-2}$
熔体	1025℃	20kbar	Ni	Mg	$(Ni)_{Ol}\approx7\times10^{-4}$*
熔体	1075℃	10kbar	Ni	Mg	$(Ni)_{Ol}\approx1\times10^{-3}$*
熔体	1025℃	20kbar	Sm	Mg	$(Sm)_{Ol}\approx0.7\times10^{-6}$?
透辉石-硅酸盐熔体					
熔体	1300℃	1atm	Co	Mg	$(Co)_{Di}\approx3\times10^{-2}$
单斜辉石-硅酸盐熔体					
熔体	1025℃	20kbar	Ni	Mg	$(Ni)_{Cpx}\approx2\times10^{-5}$
熔体	950℃	10kbar	Sm	Ca	$(Sm)_{Cpx}=1.7\times10^{-5}$

续表 5.2

平衡	温度	压力	微量元素	载体元素	固相中亨利定律的浓度限度
斜方辉石-硅酸盐熔体					
熔体	1025℃	20kbar	Ni	Mg	$(Ni)_{Opx}\approx1\times10^{-4}$?
熔体	1075℃	10kbar	Sm	Mg	$(Sm)_{Opx}\approx1\times10^{-6}$
角闪石-硅酸盐熔体					
熔体	1000℃	15kbar	Ni	Mg	$(Ni)_{Amp}\approx4\times10^{-4}$?
韭闪石-硅酸盐熔体					
熔体	1000℃	15kbar	Sm	?	$(Sm)_{Par}=1.8\times10^{-5}$
石榴石-硅酸盐熔体					
熔体	1025℃	20kbar	Ni	?	$(Ni)_{Ga}\approx5\times10^{-5}$
熔体	950℃	20kbar	Sm	?	$(Sm)_{Ga}\approx8\times10^{-6}$
金红石-硅酸盐熔体					
熔体	1128℃	1atm	Zr	?	$(Zr)_{Tl}=5\times10^{-7}$
熔体	1127℃	1atm	Nb	?	$(Zr)_{Tl}=1.5\times10^{-6}$
镁铁钛矿-硅酸盐熔体					
熔体	1127℃	1atm	Zr	?	$(Zr)_{Arm}=2\times10^{-6}$
熔体	1127℃	1atm	Nb	?	$(Nb)_{Tl}=2.5\times10^{-6}$
透长石-金云母					
熔体	700℃	1.5kbar	Na	K	$(Na)_{Sa}=1.9\times10^{-3}$
熔体	700℃	1.5kbar	Na	K	$(Na)_{Phl}=1.8\times10^{-3}$
熔体	700℃	1.5kbar	Rb	K	$(Rb)_{Sa}=3.3\times10^{-3}$
熔体	700℃	1.5kbar	Rb	K	$(Rb)_{Phl}=5.5\times10^{-3}$
熔体	700℃	1.5kbar	Tl	K	$(Tl)_{Sa}=6.3\times10^{-4}$
熔体	700℃	1.5kbar	Tl	K	$(Tl)_{Phl}=6.5\times10^{-4}$

≈:平均近似值;?:推荐值;*:据最近实验未确定值

Ottonello (1983)[24]从热力学能量因素讨论了微量元素在高浓度时的亨利定律行为。

微量元素 A 和携带元素 B 在晶体和理想水溶液之间的分配可表示如下：

$X^S=X_A/X_B$ 为 A、B 在固相中的分子比

$V^{aq}=m_A/m_B$ 为 A、B 在理想溶液中的分子比

在符合亨利定律的条件下，A、B 在两相间的平衡分配可由下式给出：

$$V^{aq}=K_{(P,T)}X^S \qquad (5.4)$$

式中 $K_{(P,T)}$ 为能斯特分配定律的常数。将该式用对数表示可得到一截距为 K 的直线（图 5.4）。在固相中对亨利定律的偏离可由在给定 X^S 值时对直线的偏离（Δ值）来表示，Δ值是 X^S 的函数：

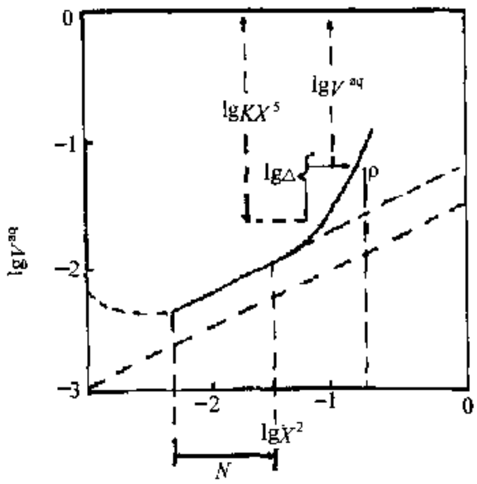


图 5.4 在固体溶液和理想溶液之间微量元素和携带元素的分布对能斯特定律的偏离

Δ代表固相中对亨利定律条件的偏离；N 代表能斯特定律的范围

$$\lg\Delta=\lg V^{aq}-(\lg K_{(P,T)}+\lg X^S) \qquad (5.5)$$

研究表明，导致偏离亨利定律的混合过程的过剩自由能主要来自过剩熵。一些学者对此提出了两种模型：

1）两种理想位置：如果微量元素在晶体结构的两个不同位置都能稳定，则其在固相和液相之间的分配关系，可以用对应于这两个理想位置（Ⅰ和Ⅱ）有效值来代替

$$X_{\mathrm{I}}^{\mathrm{S}}=K_{\mathrm{I}}V^{\mathrm{aq}}$$

$$X_{\mathrm{II}}^{\mathrm{S}}=K_{\mathrm{II}}V^{\mathrm{aq}}$$

如果 m 和 n 是两个理想位置Ⅰ和Ⅱ在晶体结构中相对比例($m+n=1$)，则 K 和 K_{I} 和 K_{II} 之间的关系为：

$$K=\frac{mK_{\mathrm{I}}+nK_{\mathrm{II}}+V^{\mathrm{aq}}K_{\mathrm{I}}K_{\mathrm{II}}}{1+V^{\mathrm{aq}}\ (nK_{\mathrm{I}}+mK_{\mathrm{II}})}=\frac{1}{2}K_0\ \{1-aX^{\mathrm{S}}+\sqrt{(1-aX^{\mathrm{S}})^2+bX^{\mathrm{S}}}\}\qquad(5.6)$$

式中 $K_0=mK_{\mathrm{I}}+nK_{\mathrm{II}}$，$a=(mK_{\mathrm{II}}+nK_{\mathrm{I}})/K_0$，$b=K_{\mathrm{I}}K_{\mathrm{II}}/K_0^2$

将上式绘成图，由图可见 K_{I} 和 K_{II} 差别愈大，或 X^{S} 愈接近于 m/n，偏离亨利定律就愈明显。

2）网状变形模型：假设外来离子A置换了在一给定位置上的正常网状结构位置的离子，产生了结构畸变。微量元素与携带元素之间的性质差别越大（体积、电荷），变形也越重要，从而出现了不可能进行进一步置换的禁区带。禁区带的形成改变了固体溶液的混合熵。

假设固体溶液是不导热的，则在（B、A）M固体溶液中AM组分活度的最终表达式为：

$$\ln\gamma_{\mathrm{AM}}=\frac{\partial G}{\partial n_{\mathrm{A}}}=\frac{-\gamma}{\gamma+1}\ln\ (X_{\mathrm{B}}-X_{\mathrm{A}})\qquad(5.7)$$

式中 γ 是对每一个被置换的元素的禁止位置数。正如图5.4所示的，对于能斯特分配定律的限制是禁区愈大，则固相中符合亨利定律的浓度范围愈有限。在透长石热液平衡中的Ba-K，Sr-K（Liyama，1974）；白云母热液平衡中的Li-K（Volfinger，1970）；霞石热液平衡中的Rb-Na（Rouy，1971）分配行为都可用网状变形模型来考虑。

上面所讨论的模型应看作是理论上描述亨利定律的限制条件，实际的固体溶液也不能作为不导热的和规则溶液，导致偏离能斯特分配的过剩自由能是由过剩熵和焓构成。

应该指出的是，一些结果表明在某些矿物相中（如石榴子石），在极端稀释情况下（主要是重稀土元素）也出现偏离亨利定律的现象，即当微量元素浓度很低时其分配系数随浓度降低而增加。Mollootti等（1982）认为这是微量元素与周围介质相互反应机制所产生的。Irving（1978）也认为亨利定律的浓度极限本身是压力、温度、H_2O 活度和体系成分等变量的函数。

第三节　能斯特定律和分配系数

能斯特（Nernst）定律是描述微量组分在两相间分配关系的。

在稀溶液中，溶质i（微量组分）在溶液中两相 α 和 β（如液相和晶体相）之间的平衡分配一般是不均等的，其关系由相平衡条件

$$\mu_i^{\alpha}=\mu_i^{\beta}\qquad(5.8)$$

所决定，μ_i^α 和 μ_i^β 分别为微量元素 i 在 α 相和 β 相的化学势，上式可改写为：

$$\mu_i^{0,\alpha}+RT\ln X_i^\alpha=\mu_i^{0,\beta}+RT\ln X_i^\beta \tag{5.9}$$

变换上式可得：

$$\frac{X_i^\alpha}{X_i^\beta}=\exp\left(\frac{\mu_i^{0,\beta}-\mu_i^{0,\alpha}}{RT}\right)=K_D \tag{5.10}$$

这就是能斯特分配定律表达式，它表明在恒温恒压条件下，溶质在两平衡相间的平衡浓度比为一常数（K_D）。K_D 称为分配系数，或能斯特分配系数。由亨利定律，稀溶液中微量组分的活度与浓度呈正比关系，可以得出：

$$K_D=\frac{a_i^\alpha}{a_i^\beta} \tag{5.11}$$

即平衡活度比为一常数，这表明，能斯特分配系数中包含有亨利常数 K。

一、分配系数

在微量元素地球化学研究中，分配系数是其核心问题之一，没有分配系数资料，微量元素的定量模型是无法建立的。一般地球化学文献中所引用或讨论的是上述能斯特分配系数或称简单分配系数，它是指在恒温恒压下，微量元素在两相（多数情况下是矿物晶体相和熔体液相）之间的平衡浓度比（式 5.10）。

一体系中所有矿物的简单分配系数加权和称为总分配系数 D^i，表达式为：

$$D^i=\sum_{j=1}^{n}K_D^i X_j \tag{5.12}$$

式中 n 为含元素 i 的矿物数，X_j 为第 j 种矿物的重量百分数，K_D^i 为第 i 种矿物对元素的简单分配系数。在微量元素定量模式中，要计算的重要参数之一是总分配系数。

除了常用的能斯特分配系数之外，Henderson 和 Kracek（1927）提出了复合分配系数或交换分配系数，在这种概念中引入了"载体"（carrier）或"参考物"（reference）元素，即被微量元素所置换的常量元素，复合分配系数的表达式为：

$$D_{(tr/Cr)}=\frac{C_{tr}^s}{C_{Cr}^s}\Big/\frac{C_{tr}^l}{C_{Cr}^l} \tag{5.13}$$

式中 s，l 分别代表固相（晶体）和液体相（熔体），tr 为微量元素，Cr 为被置换的常量元素。例如，Sr 在斜长石和熔体之间的分配系数可用 Ca 为载体元素而表示为复合分配系数：

$$D_{(Sr/Ca)}=\left(\frac{C_{Sr}}{C_{Ca}}\right)^{\text{斜长石}}\Big/\left(\frac{C_{Sr}}{C_{Ca}}\right)^{\text{熔体}} \tag{5.14}$$

这种表达方法相当于考虑了下述交换反应：

$$\underset{\text{斜长石（大量）}}{CaAl_2Si_2O_8}+\underset{\text{熔体（痕量）}}{SrAl_2Si_2O_8}\rightleftharpoons\underset{\text{斜长石}}{SrAl_2Si_2O_8}+\underset{\text{熔体}}{CaAl_2Si_2O_8} \tag{5.15}$$

因此这种分配系数又称交换分配系数，或 Henderson 分配系数。

复合分配系数可减小体系成分的影响。

在实际天然体系中，微量元素在熔体所形成的粘性层中的分配受扩散作用控制，在这种条件下微量元素分配系数称为有效分配系数[8]，表达式为：

$$K_D^i=\frac{K_D^i}{K_D^i+(1-K_D^i)\exp(-R_S\delta/J_L^i)} \tag{5.16}$$

式中 K_D^i 为简单分配系数，R_S 为晶体生长速率，J_L^i 为微量元素 i 在熔体中的扩散系数，δ 为 i 浓度恒定时熔体层厚度。

在目前的地球化学文献中，重点讨论和应用的是能斯特分配系数，分配系数成功应用于地球化学问题是美国地球化学家 Gast（1968）提出矿物-熔体分配系数概念之后。

二、分配系数的测定

目前最常采用的有两种方法：天然样品直接测定法和实验产物测定法。

直接测定法即狭义的斑晶-基质法，这种方法是直接对天然岩浆岩（火山岩）样品进行微量元素含量测定。火山岩中斑晶矿物代表了熔体结晶过程中的固相，基质代表了液相（岩浆）。两相中微量元素的浓度比值即为该元素的分配系数。Schnetzler 和 Philpotts（1968）首次用这种方法报道了稀土元素的分配系数。表 5.3 是 Brooks（1981）[18]用斑晶-基质法测定的褐帘石的分配系数。

表 5.3 珍珠黑曜岩中褐帘石的分配系数

元素	褐帘石	玻璃（$\times10^{-6}$）	分配系数
La	4.92%	60	820
Ce	10.45%	165	635
Nd	3.47%	75	463
Sm	0.41%	20	205
Eu	1.08×10^{-4}	1.33	81
Gd	2.59×10^{-3}	20	130
Tb	1.95×10^{-4}	2.75	71
Yb	8.7×10^{-5}	9.8	8.3
Lu	1.0×10^{-5}	1.3	77

与斑晶-基质法类似的有：Frey（1969）根据部分熔融过程中熔体相与残留相关系，将英国康瓦尔的天然高温橄榄岩作为残留相，附近出露的辉长岩作为部分熔融时形成的液相（岩浆），分别测定稀土元素含量，获得了稀土元素分配系数。Paster 等（1974）研究了斯卡尔嘎得层状侵入体的矿物和残余液相稀土元素浓度（该岩体由一完整的序列堆积岩组成，最早期为辉长苦橄岩和钙长辉长岩，最晚期则为花斑岩）。Haskin（1979）从研究无斑非晶质玄武岩（月海玄武岩）入手，用封闭模型计算获得稀土元素分配系数。斑晶-基质法简单易行，它提供了在自然界所观测的微量元素（主要为稀土元素）分配系数的近似的限度范围，测得的分配系数值变化范围较大，但数量级保持不变。这种方法存在的主要问题是：

（1）这种方法假设岩石代表了淬火平衡，但这是不确切的；

（2）淬火温度未知，不能区分开温度和总成分的影响；

(3) 用手工或磁选方法难以获得纯矿物；

(4) 在一矿物晶体范围内常遇到由于晶体生长作用而造成成分的带状分布。

基于上述原因，从本世纪60年代末开始，许多学者致力于用实验方法测定分配系数。

实验测定法基本可以分为两类，其主要的区别是初始物质的选择。一是化学试剂合成法，即用化学试剂合成不同成分的玻璃物质（与天然岩浆岩成分相当，如安山质体系，玄武质体系），并加入光谱纯稀土元素氧化物（加入的稀土元素包括轻、中、重三部分，如La、Sm、Dy、Ho、Yb）。两者混合熔化后，控制冷却条件使其形成含矿物晶体的玻璃。实验结果如表5.4。

表5.4　安山质和玄武质体系中石榴子石稀土元素分配系数测定值

(Nicholls等，1980)[23]

体系	样号	石榴子石 (10^{-6})				熔体 (10^{-6})				分配系数			
		Sm	Dy	Ho	Yb	Sm	Dy	Ho	Yb	Sm	Dy	Ho	Yb
安山质体系	1	1630±90	8250±470		7580±190	850±150	330±70		170±10	2.0±0.5	25.0±6.4		44.6±4.2
	2	1620±30	12850±310		22600±1900	950±30	770±40		650±30	1.7±0.1	16.3±1.3		34.9±4.8
	3	1040±70	10920±520		24720±620	930±20	620±80		660±30	1.1±0.1	13.4±1.9		37.6±3.0
	4	950±60	7460±430		10260±430	930±20	540±40		280±40	1.0±0.1	13.9±1.7		37±7
	5	1420±50	10950±530		20700±1500	1990±90	1160±50		880±120	0.7±0.1	9.5±0.9		23.5±4.9
	6	1900±160	未测		13200±1000	1920±30	未测		630±20	1.0±0.1			20.9±2.2
	7	960±80				1750±110				1.3±0.3			
	8	580±80			未测	430±30			未测	1.3±0.3			
	9	400±6			未测	470±40			未测	0.9±0.2			
	10	310±30			3770±270	510±30			360±40	0.6±0.1			10.6±2.0
	11	970±20				1280+80				0.8±0.1			
	12			4560±180				830=90				5.5±0.8	
	13				9690±600				970±80				10.0±1.4
	14	610±70	未测		7520±170	980±20	未测		650±70	0.6±0.1			11.7±1.5
玄武质体系	15	700±120		2580±370	5820±640	700±10		660±40	670±80	1.0±0.2		3.9±0.8	8.7±2.0
	16	760±80		3090±150	6630±300				330±20	0.7±0.1		3.5±0.4	8.0±0.6
	17			3440±300	4000±520				680±100			3.3±0.4	5.9±1.6
	18				4320±530				780±40				5.6±1.0
	19				2140±50				470±20				4.6±0.3

第二类实验是直接采用天然岩石作为实验初始物质，如增田彰正（A. Masuda）用拉斑玄武岩（高铝玄武岩和碱性玄武岩），在 2.0GPa 压力下加热到 1400℃，淬火后产物（玻璃相和结晶相）用二碘甲烷分离，用同位素稀释法测定两相中稀土含量。Flynn 和 Burnham（1978）[14]则用天然伟晶岩为初始物质，研究挥发份对分配系数影响。

在实验中，要使形成的矿物之间或矿物与熔体之间达到真正平衡是困难的，一般仅达到亚平衡。实验中加入水可保证较快速达到平衡。

体系的总成分、温度、压力都不同程度地影响分配系数值。

（1）体系总成分

酸性或中酸性体系中的分配系数明显高于基性或中基性。例如，斜长石、石榴子石在酸性岩体系中分配系数大约为基性或中性岩体系的 2 倍，石榴子石的轻稀土分配系数增加了 10 倍。目前，许多学者认为硅酸盐熔体的结构是影响微量元素分配系数的关键因素，而熔体结构决定于熔体成分。Waston（1977）[26]认为，Si：O 分子比率是硅酸盐熔体结构特征的指示剂，它决定熔体中桥氧与非桥氧阴离子的比例和 Si-O 网格的聚合作用程度。Nicholls 等（1980）关于安山质和玄武质体系中稀土元素分配系数实验中 Si：O 比大致分别为 0.31 和 0.36。在 1220～1420℃范围，安山质体系中石榴子石对 Yb 的分配系数比玄武岩中高 1.5～2 倍。在不混溶的基性和酸性熔体中，Cs、Ba、Sr、La、Sm、Dy、Lu、Cr、Ti、Ta、Zr、P 的分配实验表明（Waston，1976；Ryerson et al.，1978），分配在酸性熔体中的 Cs 是基性熔体的 3 倍，而其它元素分配在基性熔体中的比酸性熔体高（Ba，Sr 为 1.5 倍，除 P 外其它元素为 2.3～4.3 倍），P 强烈进入基性熔体（为 10～15 倍），当无 P 时，进入基性熔体的稀土元素将减少三分之二。

CaO、MgO 和 FeO 含量增加可使熔体聚合度降低，导致分配系数值降低。

关于亨利定律适用的浓度范围的各种实验研究，也是体系成分对分配系数影响的实例。

对矿物系列中微量元素分配系数研究是成分对分配系数影响的又一实例，例如斜长石牌号越小，对 Eu 的分配系数越大，以碱性长石为最高，其它稀土元素则有影响但不大（图 5.5）。在镁铝榴石-铁铝榴石-钙铝榴石系列中，三价稀土离子进入到八次配位位置的控制因素，可用 $D_{REE}^{石榴子石-液体}$与占据八次配位位置的 Mg、Fe、Ca 原子之间相关关系表示。例如，石榴子石对 Sm 的分配系数取决于钙铝榴石的含量，重稀土元素优先进入富含镁铁铝榴石和铁铝榴石的石榴子石族结构中。

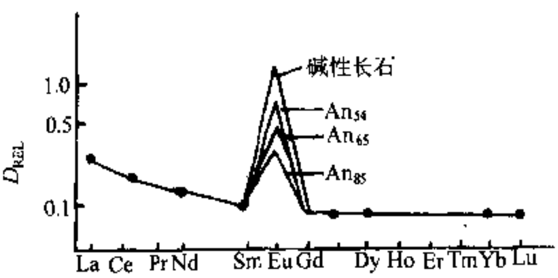


图 5.5　不同成分的斜长石对稀土元素的分配系数

熔体中挥发份的种类和含量对分配系数也有明显影响。水的存在使硅酸盐熔体中 SiO_4 四面体聚合作用程度降低，因此，水含量增加导致分配系数降低。在岩浆条件下，许多微量元素，如稀土，可与氯化物形成配合物，使稀土元素在气相/熔体之间分配系数随氯化物摩尔浓度增加而增加。例如，实验证明三价稀土元素在水蒸气相和恒定成分熔体之间分配是含水相中氯化物浓度立方的函数；三价稀土元素

在熔体相和恒定成分的气相之间分配是熔体中 OH 摩尔浓度立方的函数（Flynn 等，1978）。

不同挥发份对分配系数的影响程度不同，就稀土元素而言，氟化物体系的分配系数比氯化物低两个数量级，不同挥发份对稀土元素的亲合能力顺序为：$CO_3^{2-} \geqslant F^- \geqslant O^{2-} \gg OH^{1-}$ (H_2O) $\sim Cl^{1-}$。

2. 温度

由能斯特定律可导出，当热焓变化 ΔH 可视为常数时，分配系数（K）值与体系温度的倒数成线性关系 $\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + B$。由此，可用实验方法获得不同温度条件下的分配系数，用线性回归得出分配系数与温度的定量关系式，这是微量元素地质温度计的理论基础。

3. 压力

在恒温条件下，分配系数 K 与压力 P 的关系式为

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_T = \frac{-\Delta V^0}{RT}$$

压力对分配系数的影响是伴随对地幔乃至地核压力、成分及状态的实验进行的。例如，在相当于上地幔压力条件下，稀土在富水的蒸汽和石榴子石、单斜辉石、斜方辉石、橄榄石之间的分配系数为 1～200，分配系数随压力（P_{H_2O}）增加而迅速增加（图 5.6）。压力和温度对分配系数的影响趋于相互抵消，即温度和压力对分配系数的影响是相反的。

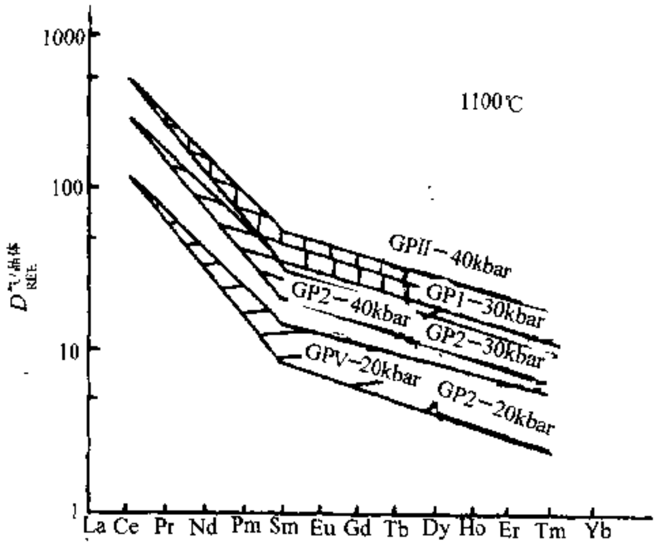


图 5.6 石榴子石橄榄岩中分配系数与压力的关系

由于离子半径的明显差异，压力对不同微量元素分配系数的影响是不同的。对稀土元素来说，低压条件下从硅酸盐熔体中分出的富碳酸盐流体中，重稀土比轻稀土配合物稳定。但在地幔压力下（例如 0.5～2.0GPa），与熔体平衡的富 CO_2 和 H_2O 的流体中，轻稀土比重稀土更易溶解。刘从强等（1992）[2]发现，玄武岩中巨晶石榴子石、辉石的稀土

分配系数随压力增加明显向重稀土元素方向“移动”，即重稀土元素分配系数增长高于轻稀土。

在低压条件下，稀土在富 H_2O 流体中的溶解度比硅酸盐熔体低，当流体上升到浅部时稀土大部分回到硅酸盐熔体中，使富 H_2O 流体相中稀土浓度降低。

由上述可见，应按所模拟的地质环境是上地壳、下地壳或上地幔而采用不同的分配系数。

综上所述，分配系数是一个较复杂的问题，温度、压力、体系成分都对其有不同程度的影响，在用分配系数讨论具体地球化学问题时，只能近似地将它看作为常数。由于体系成分对分配系数的影响，在选用分配系数时应尽量选择与所研究的岩石（体系）成分相近的体系的分配系数值。

第四节　岩浆形成和演化过程的微量元素地球化学模型

岩浆是一个物理化学的体系，在岩浆形成及演化过程中，微量元素组分如不强烈地富集于结晶相中，就呈“不相容”元素进入熔体。于是，微量元素浓度在由固相转变成岩浆（部分熔融）或岩浆结晶作用过程中就会发生数量级的变化，根据这种变化特点，通过已知的分配系数就可建立描述岩浆过程的微量元素定量模型。在岩浆系统中，最主要的有三类模型：一是由固相形成岩浆的部分熔融模型；二是由岩浆变成固相的结晶作用模型；三是不同成分的源岩混合部分熔融或不同成分的岩浆混合形成新岩浆的混合作用模型。

一、部分熔融模型

自然界发生的熔融作用多是部分熔融过程，这种过程有两种极端情况：一是平衡部分熔融或批式熔融（batch melting 或 equilibrium fusion），另一种是分离熔融（fractional melting 或 fractional fusion）。前者是在整个熔融过程中，微量元素在固相与熔体之间一直保持平衡，直到有足够的熔体聚集从熔融带移出。后者是在熔融发生时，从固相中连续地移出所形成的熔体。除此极端情况外，还有收集熔融（collection melting），是指连续地从残余固相中产生熔体，而后这些熔体聚集在一个单量的完全混合的岩浆房内。还有带状熔融（zone melting），指源区岩石从下部被加热，在底部产生熔融，而后向顶部逐渐加热熔融的过程。

在实际应用过程中，最常用的是平衡部分熔融模型。它又分实比熔融（modal melting）和非实比熔融，前者指按源岩中实际矿物比例进行熔融，整个熔融过程中残余固相中矿物的含量比例保持不变。非实比熔融则指不按源岩实际矿物比例熔融，在不同熔融阶段，残余固相的比例是变化的。

1. 平衡部分熔融

在平衡部分熔融过程中，一微量元素 i 在固相和液相中的浓度可由质量平衡关系获得：

$$C_0^i = FC_L^i + (1-F)\ C_S^i \tag{5.17}$$

式中 F 是熔体比例，C_0 是元素 i 在初始固相母体物质中的浓度，C_L 是元素 i 在熔体中的浓度，C_S^i 是元素 i 在熔融后残余固相中的浓度。部分熔融也可以看作是微量元素在固相和熔体相之间的分配过程，可以用总分配系数 D^i 表示，则有

$$D^i = \sum X^j K^{j/L} = X^\alpha K_i^{\alpha/L} + X^\beta K_i^{\beta/L} + X^\gamma K_i^{\gamma/L} + \cdots \tag{5.18}$$

此式表明元素 i 在部分熔融过程中的总分配系数等于组成残余固相各矿物组分对元素 i 分配系数的加权和，式中 X 为各矿物相（j，即 α，β，γ...）在残余固相中的含量，K 为其对元素 i 的分配系数，将 5.18 式代入 5.17 式，整理后即得

$$\frac{C_L}{C_0} = \frac{1}{D\ (1-F)\ +F} \tag{5.19}$$

这是常见的实比平衡部分熔融模型。对于非实比熔融则有：

$$P = \sum P^j K^{j/L} = P^\alpha K_i^{\alpha/L} + P^\beta K^{\beta/L_i} + P^\gamma K_i^{\gamma/L} + \cdots \tag{5.20}$$

式中 $P^{\alpha,\beta,\gamma}$ 为每个矿物相提供给熔体的份数，这种情况下的部分熔融表达式为：

$$\frac{C_L}{C_0} = \frac{1}{D+F\ (1-P)} \tag{5.21}$$

（5.19）和（5.21）式表明，部分熔融过程中元素 i 在熔体中的浓度依赖于初始浓度（C_0）和总分配系数（D）和部分熔融程度（F），图 5.7 给出了它们之间的关系。可以看出，对任何一个给定程度的部分熔融，元素 i 的最大富集作用不能超过 $D=0$ 的曲线所限定的范围。

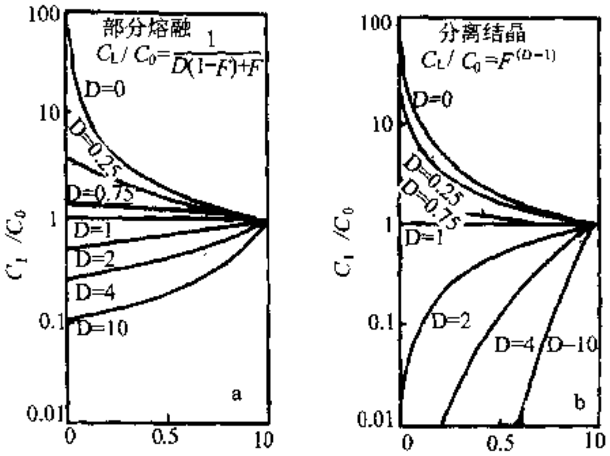


图 5.7 部分熔融(a)和分离结晶(b)作用过程中微量元素浓度与部分熔融程度(F)和总分配系数(D)的关系

根据质量平衡方程，在部分熔融后残余固相中微量元素 i 的浓度 C_{RS}^i 可表示为：

$$C_{RS}^i = \frac{C_{O \cdot S}}{1-F}\left(\frac{D_0 - FP}{D_0 + F(1-P)}\right) \tag{5.22}$$

2. 分离熔融模型

在自然界熔融过程中，多数情况是达不到无限小量的熔体从固相中移出的。对于极限

情况，分离熔融的表达式为：

$$\frac{C_L}{C_0}=\frac{1}{D}\left(1-\frac{PF}{D}\right)^{\left(\frac{1}{P}-1\right)} \tag{5.23}$$

对于实比熔融上式变为：

$$\frac{C_l}{C_0}=\frac{1}{D}(1-F)^{\left(\frac{1}{D}-1\right)} \tag{5.24}$$

式中各符号的意义与(5.17)，(5.21)式相同。

所有上述模型均是假定元素的分配系数在熔融过程中保持不变而导出的，实际过程中分配系数随温度(T)，压力(P)和体系成分而变化，Shaw(1970)，Hertogen 和 Gijbels(1976)分别给出了考虑这些因素的不同表达式，但由于这些表达式需要了解相平衡以及分配系数与T，P及体系成分的函数关系，而有关这方面的实验材料是很少的，因此，在实际应用中，(5.19)和(5.21)式是常用的。

二、结晶作用模型

在一岩浆房中矿物从岩浆中晶出过程有以下几种情况：

(1) 矿物与熔体不断再平衡，形成无环带晶体，这是平衡结晶作用，用于描述平衡部分熔融(或批式部分熔融)的方程式(5.21，5.22)也适用于描述结晶作用。

(2) 分离结晶作用：矿物和熔体之间只具有表面平衡。这种平衡包括两种情况，一是微量元素在晶体中扩散比熔体中慢得多，或者矿物不断地从熔体中晶出，二是微量元素在熔体中的扩散比晶体中慢得多。

在实际过程中，大多数情况是微量元素在矿物晶体中扩散很慢，或者是矿物不断地从熔体中通过沉淀被移出，以此来达到矿物表面与熔体的平衡。这种表面平衡可以用瑞利(Rayleigh，1896)所发展的描述蒸馏过程的模型来建立定量模型。瑞利分离作用描述的是溶液中晶体的生长。这种规律首先由 Neumann(1948)、Holland 和 Kulp(1949)、Neumann(1954)应用于岩浆分离过程，Greenland(1970)、Albared 和 Bottinga(1972)又进行了修正。根据 Greenland(1970)所修正的方程，在岩浆分离结晶作用过程中微量元素 i 的行为可用下式描述：

$$C_L^i=C_{0 \cdot L}^i F^{D^i-1} \tag{5.25}$$

这就是我们常说的分离结晶作用方程，或瑞利分离定律的数学表达式。式中C_L^i为微量元素 i 在熔体中的浓度；$C_{0 \cdot L}^i$为微量元素 i 在原始熔体中的浓度；F为原始熔体分离结晶作用后剩余的份额(或称为结晶度，固结程度)；D^i为元素在结晶相与熔体之间的总分配系数，它由下式计算：

$$D^i=X_\alpha K_i^{\alpha/L}+X_\beta K_i^{\beta/L}+\cdots \tag{5.26}$$

式中X_α为结晶相中 α 矿物的百分含量，$K^{\alpha/L}$为矿物 α 对 i 元素的分配系数。

根据上述瑞利分离定律，在岩浆结晶作用过程中，任一时间时微量元素 i 在熔体中的浓度可用(5.25)式描述。以C_L^i对 F 在不同的D^i值时作图(图 5.6)，当总分配系数$D_i\approx 0$时，即微量元素 i 在分离结晶作用过程中几乎全部保留在残余熔体中而不进入结晶相时，这时它在残余熔体中的浓度C_L^i可用下式描述：

$$C_L^i = C_{0,L}^i F^{-1} = \frac{C_{0,L}^i}{F} \tag{5.27}$$

即其浓度与结晶度的倒数成正比，这就给出了微量元素 i 在分离结晶作用过程中的浓度上限值，也就是说，如果一岩体是由岩浆经分离结晶作用而形成，其微量元素浓度不可能超过原始岩浆中微量元素浓度与结晶度的比值。这一点很重要，它是我们考虑某一岩体形成机制的重要依据。

对于分离结晶作用时所晶出的固相中的微量元素平均浓度$\overline{C_s^i}$，可用下式计算：

$$\overline{C_S^i} = \frac{C_0^i - FC_L^i}{1-F} \tag{5.28}$$

对于瞬时固相中的微量元素浓度，根据分配系数定义，也可表示为：

$$C_S^i = D^i C_{0,L}^i F^{D^i - 1} \tag{5.29}$$

而式(5.29)也可写为：

$$\overline{C_S^i} = C_{0,i}^i \frac{1-F^{D^i}}{1-F} \tag{5.30}$$

可以看出 C_L^i 或 C_S^i 与 F 之间中呈对数线性关系(式 5.25，5.29，5.30)。

除上述最简单的情况外，还有一些较复杂的情况，例如，多系列的分离结晶作用。这种情况是有一些连续的矿物集合体被包括在分离结晶作用过程中，对于每一组矿物集合体，假定总分配系数 D_n^i 为常数，那么，在第 n 步分离结晶作用过程的液体中微量元素 i 的深度为：

$$C_L^i = C_{0,L}^i F_1^{D_1^i - D_2^i} F_2^{D_2^i - D_3^i} \cdots\cdots F_n^{D_n^i - 1} \tag{5.31}$$

式中 $F_1, F_2 \cdots\cdots$ 为每一步结束时的结晶程度，$D_1^i, D_2^i \cdots\cdots$ 为每一步时的总分配系数。

对于在分离结晶作用时同时有流体相溢出的分离结晶作用，是由于流体相(汽相或液体)在固体中的溶解度比在岩浆中低得多，因而分离结晶作用就导致了一个独立的相向上逃逸。由于一些元素的挥发性高于它们在流体相中的溶解度，例如 K，或形成配合物，如 Zn、Mn，使得它们富集在这些相中。在这种情况下，一元素在岩浆和流体之间的分离可以用流体/岩浆的分配系数，元素在岩浆中的浓度服从瑞利定律，其总分配系数 D^i 为：

$$D^i = D_{S/L}^i + \sum D_{f/L}^i \cdot G_f \tag{5.32}$$

式中 $C_{S/L}^i$ 为元素的固-液分配系数；$D_{f/L}^i$ 为 i 元素在流体成分和岩浆之间的分配系数；G_f 为岩浆中流体成分 f 的溶解度，可视为常数。Holland(1972)[19]给出了岩浆熔体中某些元素的流体-液体分配系数。

对于在一个对流的岩浆房中的分离结晶作用，在岩浆房壁附近，岩浆可形成一个粘性的边界层，通过这个边界层，微量元素的分布受扩散的控制。在这种情况下，微量元素的分布可用有效分配系数描述：

$$D^i = \frac{D^i}{D^i + (1-D^i)\exp(-R_S\delta/J_L^i)} \tag{5.33}$$

式中 D^i 为平衡分配系数；R_S 为晶体生长速度；J_L^i 为微量元素 i 在岩浆中的扩散系数；δ 为厚度，在这个厚度以外，元素 i 的浓度为常数，近似等于 C_L^i。

如果取斜长石在橄榄玄武岩浆中的生长速度在 1 160℃时为 $5\times10^{-9}cm^2/s$，Sr 在这种熔体中的扩散速度为 $10^{-8}cm^2/s$，则

$$J_{L}^{Sr}/R_{斜长石} \approx 2 \quad (5.34)$$

这个值对于微量元素是近于平衡的，当 $\delta=1\text{cm}$ 时，$D_{斜长石}^{Sr}=2$，则有效分配系数

$$D_{斜长石}^{'Sr}=1.5 \quad (5.35)$$

然而 D 值是变化的，因而难以测定，而且生长速度和扩散系数强烈地受温度和成分的控制。

在分离结晶的堆积体中常常圈闭了一些晶体间的岩浆流体，在分析堆积体中的微量元素浓度时应考虑这种情况，这种分配系数可表示为：

$$\langle D^{i}\rangle = D_{\alpha}^{i} + (1-a) \quad (5.36)$$

式中 D 为固相总分配系数，$1-a$=堆积体中所圈闭的流体的重量百分数。

对于岩浆房中分离结晶作用，在物理作用方面应考虑扩散对平衡作用的影响和对流体和堆积体的作用。根据年代学和热流的计算，一个岩浆房的分异时间尺度为 $5.0\times10^{5}\sim1.0\times10^{6}$ 年，在 1 100℃时一个晶体中典型扩散系数为 $10^{-11}\sim10^{-13}\text{cm}^2/\text{s}$，在固相中的特征迁移距离 $\sqrt{D_t}$ 为 1～10cm。

一个岩浆房的大小为几立方公里(根据火山所喷出的熔岩的体积计算或直接测量侵入体的大小)。岩浆的典型粘度为 10^{7}Pa·s，这种岩浆是对流的，由于液体中的扩散系数很大，为 $10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$，因此岩浆液体是均匀的。这样的条件是符合瑞利分馏定律的。另一方面，在一个独立的晶体的范围，扩散距离的计算表明，在玄武岩中结晶的固相与液相是平衡的，在基性堆积体中也很少有环带状晶体，但在花岗岩中，则可发现分带(甚至对微量元素)。这种情况下，酸性岩浆与总固相是不平衡的。

Neuman 等(1954)[22]讨论了对流对岩浆液体的影响，一些结晶的矿物在岩浆中可以发生再分布、再吸收，甚至可产生反应关系。这可使富集在固相中的元素发生局部变化。然而对于大的侵入体，由于有等温的分布，使得再吸收作用影响减小。

三、混合作用模型

混合是与部分熔融和分离结晶相反的作用，是两个(或两个以上)不同的母体源经过混合作用形成均一的岩石，因此，一般是二元(两种母体物质或两个岩浆源)混合模型，近年来也发展了多元混合模型。混合模型的普遍表达式为：

$$AX+BXY+CY+D=0 \quad (5.37)$$

这是双曲线方程，式中 X,Y 是沿横坐标和纵坐标的普遍变量，X_i,Y_i 为数据 i 的坐标(元素、同位素或它们的比值)；a_i 是 y_i 变量中的分母(如果 $a_i=1$，则 y 为元素)，b_i 为 X_i 变量的分母(如果 $b_i=1$，则 x 为元素)。A、B、C、D 为 X,Y 变化的参数，γ 为相对于系数 B 的比值，它代表了双曲线的曲率范围。A、B、C、D 是投影类型(比值或元素)的函数，例如：比值-比值图。可以用元素比值，如 K/Rb-Ba/Sr，也可以用同位素比值，$^{87}Sr/^{86}Sr$-$^{143}Nd/^{144}Nd$。在用比值-比值作图时，参数 A、B、C、D 的表达式如下：

$$A=a_2b_1Y_2-a_1b_2Y_1,\ B=a_1b_2-a_2b_1,\ C=a_1b_2X_2Y_1-a_2b_1X_1Y_2,\ \gamma=a_1b_2/a_2b_1 \quad (5.38)$$

双曲线的曲率由系数 B 控制，γ 是曲线上两点之间曲率范围和总曲率的函数，当 $\gamma=1$ 时，双曲线为一直线(即为元素-元素作图)，当 γ 值逐渐大于或小于 1 时，双曲线形态变得越

明显(图 5.8)。

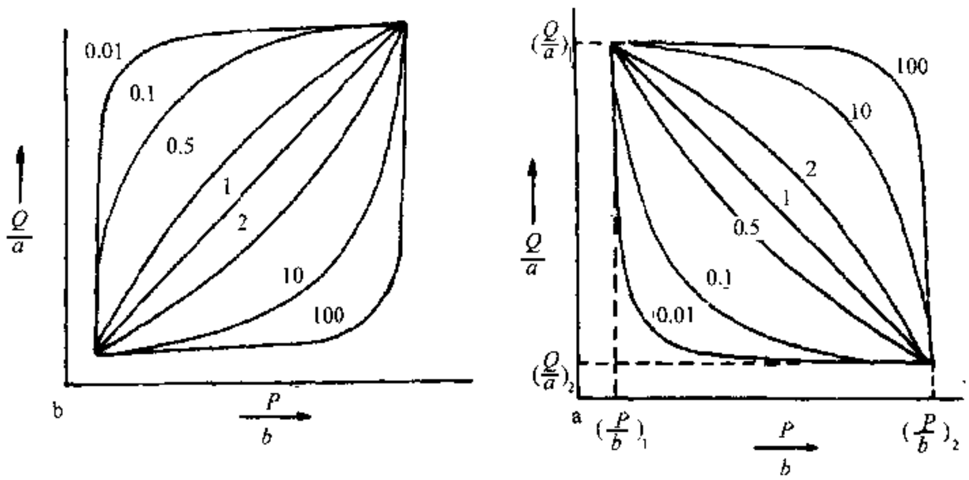


图 5.8 混合作用过程的成分变异图

Q/a、P/b 为元素或同位素比值,曲线上的数字为 γ 值,a、b 显示了对于端元 1 和 2 的不同位置

比值-元素图:当纵坐标为元素,横坐标为比值时(如 K/Rb-Sr,$^{87}Sr/^{86}Sr$-Sr),$B=1$,上述参数为:

$$A=a_2Y_2-a_1Y_1,B=a_1-a_2,b=1,C=a_2X_1-a_1X_2,\gamma=a_1/a_2,D=a_1X_2Y_1-a_2X_1Y_2 \tag{5.39}$$

这仍是双曲线方程,端元组分的元素浓度或比值的最大值和最小值可根据在不同投影上的截距和渐近线来决定。

元素-元素图:这是混合模型的最简单形式,$a=b=1,\gamma=1$,模型图为一直线,$A=Y_2-Y_1,B=0,C=X_1-X_2,D=X_2Y_1-X_1Y_2$

如果直接用两个源的原始浓度表示,则可写为:

$$C_M^i=C_1^i\alpha+C_2^i(1-\alpha) \tag{5.40}$$

式中 C_M 是混合产物中微量元素 i 的浓度,C_1^i 和 C_2^i 分别为母源 1 和 2 中 i 原始浓度,α 为两个源的混合比例。

在实际过程中可能存在在岩浆分离结晶作用之前或之后发生混合作用,如果混合作用发生在分离结晶作用之前,则可以下式描述:

$$C_M=[C_{O,1}^i\alpha+C_C^i(1-\alpha)]F^{D-1} \tag{5.41}$$

如果在岩浆分离结晶后混合,则表达式为:

$$C_M^i=C_{O,1}^iF^{D-1}\alpha+(1-\alpha)C_C^i \tag{5.42}$$

在天然过程中,“单纯”的部分熔融或分离结晶作用是很少见的,最为多见的是混合作用。

1. 围岩混染和分离结晶联合作用的模型

Depaolo(1981)[10]年提出了描述岩浆演化过程中围岩混染和分离结晶联合作用的模型(简称 AFC)。图 5.9 是在一岩浆房中这两种作用联合作用的图解,图中 $\dot{M}_a$、$\dot{M}_c$、分别为单位时间内混染和分离结晶速率,M_m 为岩浆的质量,C_a、C_m 分别为微量元素在围岩和岩

浆中的浓度，D 为该元素的总分配系数，γ 为混染速率与结晶速率的比值，$\gamma=\dot{M}_a/\dot{M}_c$。

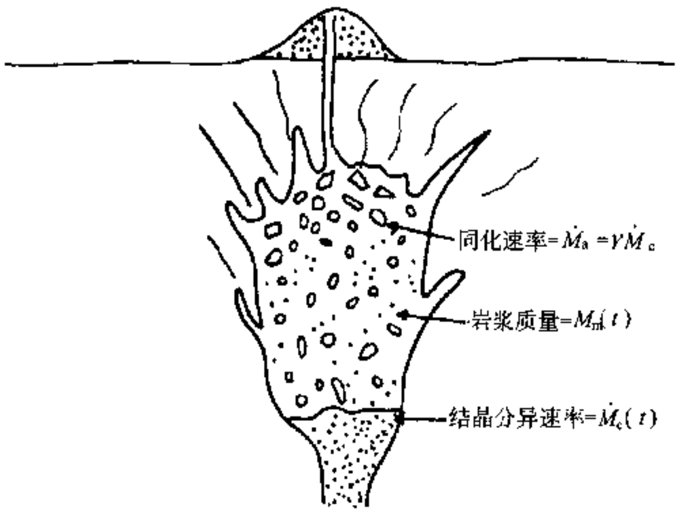


图 5.9　岩浆岩的同化混染和结晶分异示意图

微量元素浓度在岩浆中的瞬间变化可表示为：

$$\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t}=\dot{M}_aC_a-\dot{M}_cDC_m=C_m\frac{\mathrm{d}M_m}{\mathrm{d}t}+M_m\frac{C_m}{\mathrm{d}t} \tag{5.43}$$

整理上式可得：

$$\frac{\mathrm{d}C_m}{\mathrm{d}t}=\frac{\dot{M}_a}{M_m}(C_a-C_m)-\frac{\dot{M}_c}{M_m}(D-1)C_m \tag{5.44}$$

当 $\dot{M}_a=\dot{M}_c$ 时(即混染和结晶速率相等时)，上式简化为：

$$\frac{\mathrm{d}C_m}{\mathrm{d}t}=\frac{\dot{M}_a}{M_m}(C_a-DC_m) \tag{5.45}$$

设 D、C_a 为常数，对上式积分后为：

$$\frac{C_m}{C_m^0}=\frac{C_a}{DC_m^0}\left[1-\exp\left(-D\frac{M_a}{M_m}\right)\right]+\exp\left(-D\frac{M_a}{M_m}\right) \tag{5.46}$$

式中 C_m^0 为元素在岩浆中的初始浓度，M_a 是混染物质总量，$M_a=\int_0^t\dot{M}_a\mathrm{d}_t$

在自然界中，多数情况是 $\dot{M}_a\neq\dot{M}_c$。引入参数 Z 和 F，$Z=\frac{\gamma+D-1}{\gamma-1}$，$F=\frac{M_m}{M_m^0}$，$F$ 表示残留岩浆的相对量，则(5.45)式可写为：

$$\frac{\mathrm{d}C_m}{\mathrm{d}\ln F}=\frac{\gamma}{\gamma-1}C_a-ZC_m \tag{5.47}$$

将此式积分可得到：

$$\frac{C_m}{C_m^0}=F^{-Z}+\frac{\gamma}{\gamma-1}\cdot\frac{C_a}{ZC_m^0}(1-F^{-Z}) \tag{5.48}$$

上式是围岩混染和分离结晶联合作用模型的常用表达式，图 5.10 给出了这种模型中微量元素在不同 D 值时元素浓度与残余熔体量的关系($\gamma=0.2$)，图中虚线为单一分离结晶作用模型。

当总分配系数 $D\ll1$ 时，公式(5.47)可简化为：

$$\frac{C_m}{C_m^0}=1+\frac{M_a C_a}{M_m C_m^0} \tag{5.49}$$

而当 $D\gg1$ 时，则公式(5.47)变为 $C_m\approx C_a/D$；而适于更普遍形式的(5.48)式，当 $D\ll1$ 时为：

$$\frac{C_m}{C_m^0}=F^{-1}\left[1-\frac{C_a}{C_m^0}\cdot\frac{\gamma}{\gamma-1}\right] \tag{5.50}$$

当 $\gamma=0$ 时，则为单一的分离结晶作用模型，即没有发生混染作用，是分离结晶作用最简单的形式：$C_m=C_m^0F^{-1}$，当 $\gamma\to\infty$ 时则为简单的二元(围岩与岩浆)的混合模型，它相当于没有分离结晶作用发生。可见，$\gamma=0$ 和 $\gamma\to\infty$ 是分离结晶围岩混染模式(AFC 模型)的极限情况。

同位素比值在上述模型中的变化可用类似的表达式，当 $\gamma=1$ 时

$$\frac{\varepsilon_m-\varepsilon_m^0}{\varepsilon_a-\varepsilon_m^0}=1-\frac{C_m^0}{C_m}\exp\left(-D\frac{M_c}{M_m}\right) \tag{5.51}$$

当 $\gamma\neq1$ 时

$$\varepsilon_m=\frac{\frac{\gamma}{\gamma-1}\frac{C_a}{Z}(1-F^{-Z})C_a+C_m^0F^{-Z}\varepsilon_m^0}{\frac{\gamma}{\gamma-1}\frac{C_a}{Z}(1-F^{-Z})+C_m^0F^{-Z}} \tag{5.52}$$

式中 ε_m 和 ε_a 分别为岩浆和围岩中同位素(如 Sr，Nd，Rb，Hf 等)的比值，其它符号意义同前。在上述情况下，分离结晶相保持了与岩浆相同的同位素比值。对于轻同位素(如氧，氢)，结晶相与岩浆之间的同位素比值可能发生变化，$\Delta=\delta_{结晶相}-\delta_{岩浆}$，与上述类似，也同样可从 $\gamma=1$ 和 $\gamma\neq1$ 分别进行讨论，本书不予详细介绍。图 5.10 分别为 $M_a=M_c$ 和 $M_a\neq M_c$ 情况下的 AFC 模型中同位素比值和微量元素浓度的变化关系。

2. 分离部分熔融和结晶作用的联合模型

上面介绍的均是单一的或以某一种作用为主的模型，1989 年 Wetzel 等提出了综合考虑分离部分熔融和结晶作用的模型(EPMC)，其过程如图 5.11，图下部圆代表由部分熔融所形成的岩浆岩区，$C^s(o)$ 代表发生部分熔融的岩石中微量元素的浓度，$C^p(t)$ 为部分熔融产物中微量元素的浓度，此时残余的岩石与未发生部分熔融时岩石的体积比为 $F^s(t)$，W^s 为岩石熔融后进入岩浆房的量。图上部为岩浆房，$C^l(o)$ 和 $C^l(t)$ 分别代表初始熔体的浓度和结晶作用开始时残余熔体与初始熔体之比为 $F^l(t)$ 时的熔体中微量元素的浓度，W 为熔体的结晶量，$C(t)$ 为熔体晶出固相中的微量元素浓度。假设 W^s 和 W 均为常数，岩浆房的岩浆补给率 $\rho=W^s/W$。部分熔融和结晶作用的固-液总分配系数为 D，对于分离结晶和部分熔融的计算时可假设一级过程为：

$$F^s(t)=1-K[1-F^l(t)] \tag{5.53}$$

式中 $K=K^s/K^l$，

$$\frac{\mathrm{d}\ln F^l(t)}{\mathrm{d}t}=\frac{F^l(t)}{F^l(t)}$$

对于总分配系数 D 有如下关系：

$$Z=(\rho+D-1)/(\rho-1) \tag{5.54}$$

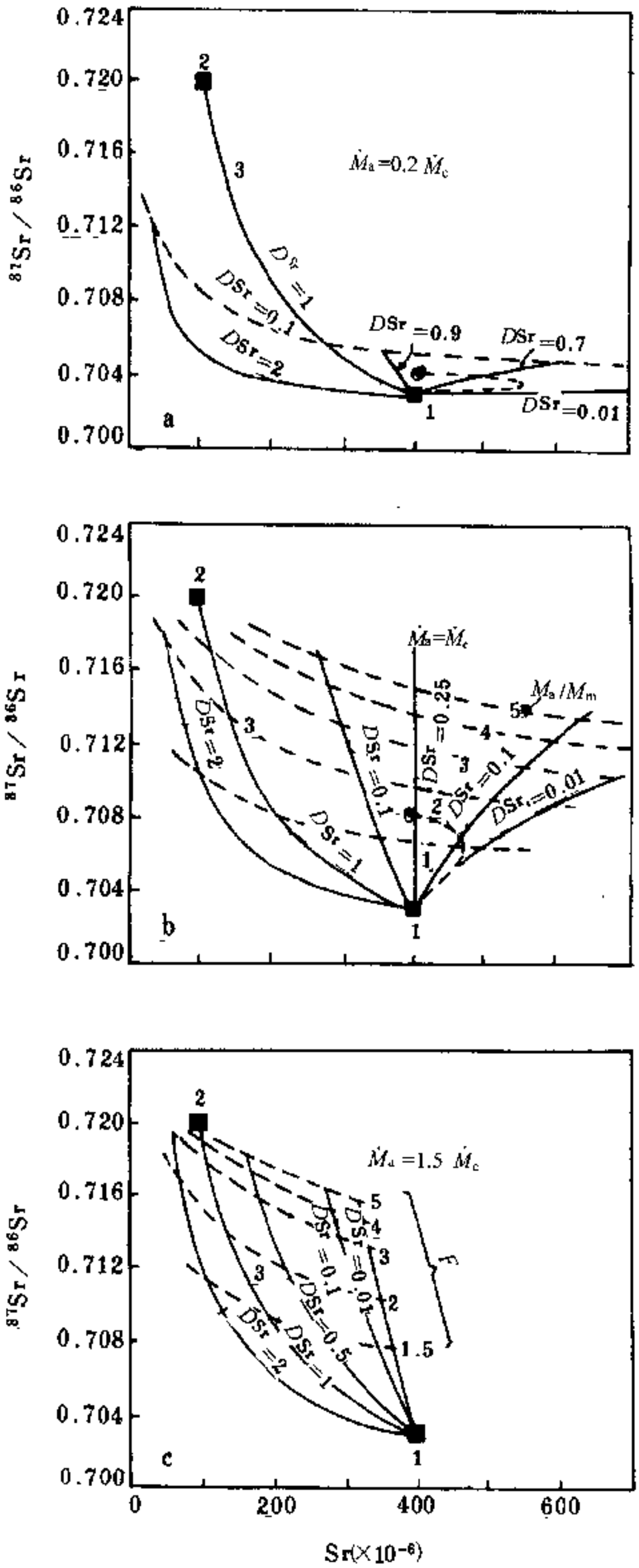


图 5.10 AFC模型中同位素比值和微量元素浓度的变化关系

(DePaolo，1988)[11]

a 原始岩浆；b 围岩；c 简单混合

当 $K\neq1$ 时，由分离部分熔融和结晶共同作用所形成的岩石中微量元素浓度可用下式描述：

$$C^{l}(t)=\frac{1}{F^{l}(t)^{Z}}\,\frac{\rho}{\rho-1}\,\frac{C^{s}(o)}{D}\int_{0}^{t}\left\{\frac{F^{l}(t)}{F^{l}(t)}F^{l}(\tau)^{Z}\times\left[1-K(1-F^{l}(\tau))\right]\right\}\cdot \mathrm{d}\tau+C^{l}(o) \tag{5.55}$$

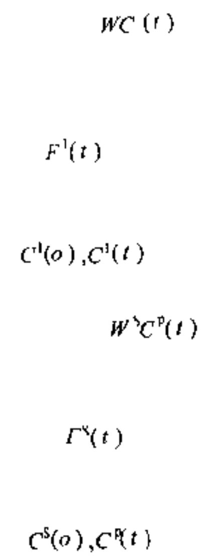


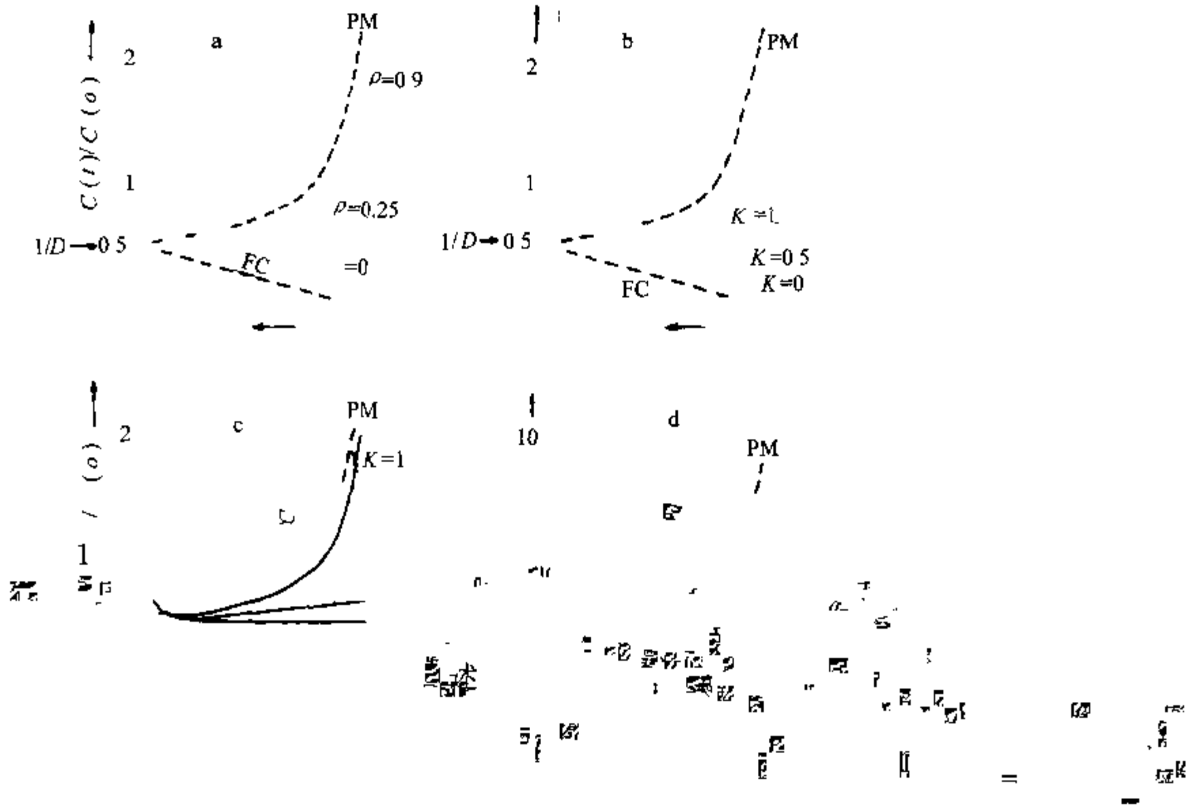
图 5.11 部分熔融-分离结晶作用过程微量元素变化

当 $K=1$ 时(即 $K^{s}=K^{l}$)，则可得下式：

$$\frac{C^{l}(t)}{C(o)}=F^{l}(t)^{Z}+\frac{\rho}{\rho-1}\,\frac{C(o)}{D\cdot\left(Z-\frac{D-1}{D}\right)}\times\frac{1}{C^{l}(o)}\cdot\left[F^{l}(t)^{-(D+1)/D}-F^{l}(t)^{Z}\right] \tag{5.56}$$

对于岩浆房中不同程度的岩浆补给率 ρ 以及不同结晶和部分熔融速率(K)，不同总分配系数 D 的条件，由分离结晶共同作用所形成的岩石中微量元素浓度与 F(残余熔体与初始熔体体积比)的关系绘于图 5.12 中。很明显，当 $\rho=0$ 时，则为单一的分离结晶作用；当与岩浆演化时间相比较，岩浆的形成时间较长时，$C^{p}(t)$ 可视为常数，这时方程（5.56）可转换为 Depaolo 所描述围岩混染和分离结晶作用模型（AFC 模型）。

应该指出的是，上面所提到的各种模型均是指的平衡状态。在实际过程中则往往是不平衡的，因此，研究不平衡状态下部分熔融或分离结晶作用模型是现代微量元素地球化学的重要研究内容之一。



第五节　岩浆岩成岩过程的鉴别

在应用微量元素定量模型过程中，首要的问题是鉴别所研究的岩石是由哪种过程形成的。在这方面，宏观的地质观察往往可给出过程性质的重要线索。例如，在区域变质作用强烈或深大断裂附近出露的岩浆岩，往往是部分熔融的产物，而复式岩基中呈小岩株产出，或在一钙碱性岩套中的中酸性岩浆岩（如英云闪长岩、闪长岩等）则往往是岩浆分离结晶的产物。本节重点讨论的是根据微量元素组合鉴别岩浆岩成岩过程。

一、部分熔融和分离结晶

在瑞利分离公式和 Shaw 的部分熔融公式中，可根据微量元素的行为对成岩过程进行鉴别。Allegre（1978）[6]等提出应考虑分配系数明显不同的几类微量元素：

1）面-液分配系数高的元素（相容元素），如 Ni、Cr 在分离结晶作用过程中它们的浓度变化很大，但在部分熔融过程中则变化缓慢。

2）固-液分配系数很低的不相容元素如亲湿岩浆元素（H 元素），总分配系数很低，近于零。在部分熔融过程中这些元素浓度变化很大，但在分离结晶作用过程中则变化缓慢。

综合上述两种类型微量元素的浓度变化，Hanson（1978）用固-液分配系数很低的微量元素 Ce 和另一高分配系数的微量元素 R 作图（图 5.13），可见部分熔融和分离结晶作用在图中构成趋势形态明显不同的两条曲线。图中两种火成岩是来自均匀的同一母体，其 Ce 含量为 2.5×10^{-5}，R 元素的含量为 10^{-4}。岩套 1 由该均匀母体经 10%～40%部分熔融形成，而岩套 2 是在上述母体经 40%部分熔融形成的岩浆，而后经历了 0%～50%的分离结晶作用。

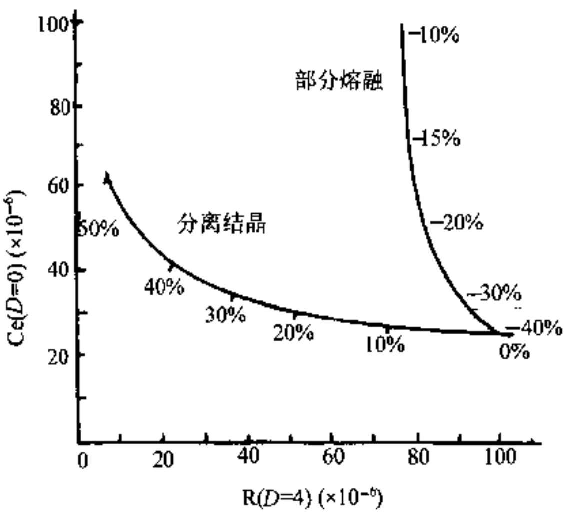


图 5.13　部分熔融和分离结晶作用过程中微量元素浓度的变化
（据 Hanson，1978）

3）固-液分配系数中等的元素（亲岩浆元素，M 元素），这些元素的总分配系数在部

分熔融过程中可与熔融程度相比较，当部分熔融程度低时，分配系数与部分熔融程度相比不可忽略不计，两种这类元素的浓度比值不保持恒定，而比值的变化在分离熔融过程中比分批部分熔融大，但在分离结晶作用过程中可以忽略不计，由此，Gast（1968）[15]和Shimizu（1974）曾提出用K/Rb值区分分离结晶和分批部分熔融。

在分离结晶作用过程中，亲湿岩浆元素（H元素）的浓度是残余熔体比例（F）的量度，其浓度变化可作为度量分异作用的指标：

$$F=\frac{C_{0,L}^{H}}{C_{L}^{H}} \tag{5.57}$$

浓度C_L^H越高，残余熔体的比例F越低。在总分配系数D保持不变的情况下，同一总分配系数<1的微量元素i对H元素作图，可构成斜率为$1-D$的直线，若D很小，斜率最大为1，如果斜率大于1则过程中应存在非分离结晶作用。

Treuil等（1975）[25]利用H和M元素对平衡部分熔融（betch partial melting）和分离结晶作用作图并进行了理论推导，亲岩浆元素M的总分配系数与1相比可以忽略，亲湿岩浆元素（H）的总分配系数与0.2～0.5相比可忽略不计，因此，在分离结晶作用过程中：

$$C_{L}^{H}=\frac{C_{0,L}^{H}}{F},\quad C_{L}^{M}=\frac{C_{0,S}^{M}}{F}$$

$$\frac{C_{L}^{H}}{C_{L}^{M}}=\frac{C_{0,L}^{H}}{C_{0,S}^{M}}=\text{常数} \tag{5.58}$$

在平衡部分熔融过程中：

$$\frac{1}{C_{L}^{M}}=\frac{D_{0}^{M}+F\ (1+P^{M})}{C_{0}^{M}} \tag{5.59}$$

$$\frac{C_{L}^{H}}{C_{L}^{M}}=\frac{D_{0}^{H}-D_{0}^{M}\dfrac{1-P^{M}}{1-P^{H}}}{C_{0}^{M}}C_{L}^{H}+\frac{C_{0}^{H}\ (1-P^{M})}{C_{0}^{M}\ P^{H}} \tag{5.60}$$

当$D_0^M \gg D_0^H$时：

$$\frac{C_{L}^{H}}{C_{L}^{M}}=\frac{D_{0}^{M}}{C_{0}^{M}}C_{L}^{H}+\frac{C_{0}^{H}}{C_{0}^{M}}\ (1-P^{M}) \tag{5.61}$$

因此，当用C_L^H/C_L^M对C_L^H作图时，即用某亲湿岩浆元素(H)与亲岩浆元素(M)的浓度比值对亲湿岩浆元素浓度作图，平衡部分熔融的轨迹为一斜率为D_0^M/C_0^M的斜线(如冰岛Reykjanes脊火山岩)，而分离结晶作用则为一水平线(如冰岛地表火山岩)(图5.14)

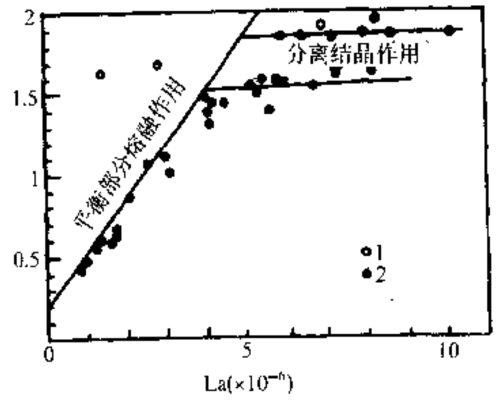


图5.14 平衡部分熔融作用与分离结晶作用La/SmLa图解

1 冰岛；2 Kaykjanes脊

也可以选择两种分配特点完全不同的微量元素，如强相容元素（A）和强不相容元素（B），前者如过渡组元素Cr、Co、Ni、Sc等，后者如U、Th、Ta、Hf、Rb、Cs、LREE等。在分离结晶作用过程中前

者浓度明显降低，而后者浓度变化缓慢，在由它们的浓度对数构成的 lg*A*-lg*B* 图解中，分离结晶模型构成陡倾斜的负斜率“直”线（详见第七节）；相反，在部分熔融过程中，强相容元素变化缓慢，而强不相容元素变化明显，在上述图解中，部分熔融过程形成近水平的直线（Cocherie 1986[9]，赵振华等 1993[4]）。

基于上述特点，Allegre 等（1977）绘制了用于鉴别各种成岩过程的图解。

由上述不难看出，我们进行的讨论是根据天然岩石的形成和演化的初始条件和物理机理，这就是反演问题。在反演过程中，采用的是一组微量元素浓度或其浓度矢量来表征一类岩石，各种地质过程就是作用于这些矢量的算子，我们要研究的就是鉴定一种算子，它可以从一个单独的源岩（初始物质）和各种变化的参数而产生这套岩石，并且确定演化和参数。在这种反演过程中不是利用少数几种关键元素，而是利用一套所有样品的全部数据，对于所定模型和数据之间拟合程度的估计，可使用统计检验法将计算模式和实例数据进行比较。

二、混合作用与过程

1. 混合作用

自然界的混合作用是很复杂的，除了简单机械混合外，混合源的部分熔融、分异、混染及交代作用等都使过程复杂化。对于鉴别一组火成岩样品是否经混合作用形成的简单途 径是根据数据投影图的“形态”（如直线、双曲线等）。如前所述，当采用比值-比值（元素或同位素的比值）或比值-元素作图时，符合混合过程的数据应沿双曲线分布。但当所有数据的两个分母浓度比值相同时，即 $\gamma=1$，则数据在作图时构成一直线，例如，$^{87}Sr/^{86}Sr$-$^{87}Rb/^{86}Sr$，$^{87}Sr/^{86}Sr$-$1/^{86}Sr$，$^{207}Pb/^{204}Pb$-$^{206}Pb/^{204}Pb$ 等，分母^{86}Sr 和^{204}Pb 是相同的，因此，这些图解中直线代表了混合作用。这种直线关系对于判断混合作用是很有效的，因为在实际作图时我们不能仅根据比值比值的双曲线来判断混合作用，还应进行辅助作图，即用原始比值中的一个分母对两个原始数据作图进行检验，例如，在 P/a-Q/b 作图时可采用 p/a-b/a 或 Q/b-a/b 作图，如在这种图解中所研究的数据点构成直线关系，则这种双曲线反映的混合作用是确实的，因此，在两个坐标轴上具有相同分母的作图是检验混合作用的最佳途径。

混合作用发生在源区（源区混合）还是发生在岩浆形成之后（岩浆混合），可根据相容性质不同的微量元素判断。在部分熔融或分离结晶作用过程中一般不影响不相容元素（特别是强不相容元素）的比值，因此，仅由不相容元素构成的比值-比值图应显示岩浆混合和源区混合。部分熔融和分离结晶可抵消弱相容元素对不相容元素比值的变化，如果不相容元素同位素比值-比值图显示混合趋势，而弱相容元素与不相容元素比值未显示混合趋势，这种混合是源区混合而不是岩浆混合。因此，简单的鉴别方法是用不相容元素-不相容元素作图，如是岩浆混合应为线性排列，而源区混合则不是。要检验作为源区混合作用的元素比值，可将每一元素分别对第三种不相容元素标准化。例如，对于 K/Rb 比值，可对 Ba 进行标准化，即 K/Ba-Rb/Ba 作图，这种图解对源区及岩浆混合都显示线性排列。

混合端元组分的限制：一旦混合曲线确定后，最佳混合双曲线可用符合线性数据的

最小二乘法来计算（在分母相同的比值-比值图上）。端元组分可由双曲线图上的渐近线和截距或同分母的比值-比值图上的截距获得。

2. 混合过程特征

目前的地球化学研究常常是分别测定微量元素和同位素数据，这为研究自然界混合作用提供了充足依据。根据最简单化的混合方程，在两元（A 和 B）源区物质中 X，Y 可分别为元素或同位素组成，即 X_A，X_B，Y_A，Y_B，这时混合产物中 Y 元素（或同位素）浓度可表示为：

$$Y_M = X_M \frac{Y_A - Y_B}{X_A - X_B} + \frac{Y_B X_A - Y_B X_B}{X_A - X_B} \tag{5.62}$$

如果 Y 为 Sr 同位素比值 $^{87}Sr/^{86}Sr$，X 为元素 Sr，上式即为：

$$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_M = \frac{Sr_A Sr_B\left[(^{87}Sr/^{86}Sr)_B - (^{87}Sr/^{86}Sr)_A\right]}{Sr_M\ (Sr_A - Sr_B)} + \frac{Sr_A\ (^{87}Sr/^{86}Sr)_A - Sr_B\ (^{87}Sr/^{86}Sr)_B}{Sr_A - Sr_B} \tag{5.63}$$

即 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_M = a/Sr_M + b$

式中 a，b 为两端元 A，B 中 Sr 浓度和同位素比值所决定的常数。如果用 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_M$ 对 Sr_M 作图可得双曲线，而对 $1/Sr_M$ 作图则为直线，这种过程即符合混合作用。上述端元的成分如为 $^{143}Nd/^{144}Nd$ 和 Nd 可得同样形式的表达式。朱炳泉等（1983）曾用 ϵ_{Nd}-1/Nd 作图检验云南腾冲火山岩的形成过程，发现不同系列的岩石在该图上具有明显线性关系，构成三条直线，表明腾冲火山岩至少存在着 3 个不同的物质源区，3 个岩浆源之间可能存在某种程度混合关系。

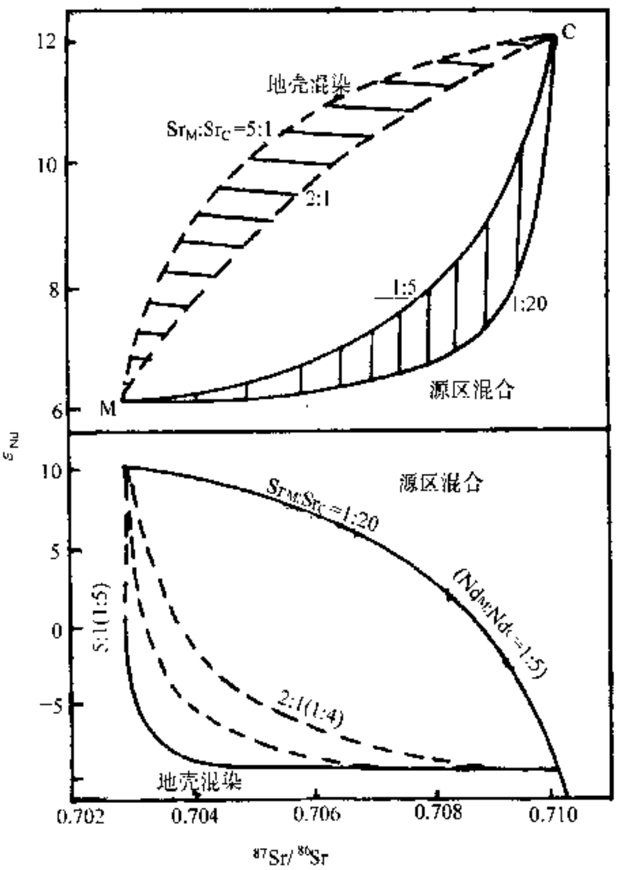


图 5.15　O-Sr、Sr-Nd 同位素体系二元混合的理想模式（James1981）[120]

在上述（5.63）式中，如果端元 A 中 $^{87}Sr/^{86}Sr = 0.725$，$Sr_A = 2.0\times10^{-4}$，端元 B 中 $^{87}Sr/^{86}Sr = 0.704$，$Sr_B = 450\times10^{-6}$，则式中 $a = 7.56$，$b = 0.687$，混合方程为：

$$(^{87}Sr/^{86}Sr)_M = 7.56/Sr_M + 0.678 \tag{5.64}$$

选择不同的同位素比值对于判断混合过程也很有效。如在板块俯冲带，地壳与上地幔岩石的氧含量差异不明显，但 Sr 含量差别较大，因此，在源区混合条件下（壳幔混合），少量高 Sr

地壳物质加入就会引起混合物 Sr 同位素组成很大变化，而氧同位素组成变化小，在 O-Sr 同位素关系图上，其混合轨迹线为下凹曲线，相反，当由地幔部分熔融形成的岩浆上升受到地壳物质混染，同化的地壳物质 Sr 含量一般低于幔源岩浆，氧含量仍差异不大，这种混合则形成上凸曲线（图 5.15）。如采用 Sr、Nd 同位素，由于地壳物质 Nd 含量很高，所以在地壳混染时 Nd-Sr 同位素关系图上形成下凹曲线，而在源区混合时则可能为凸曲线，也可能为凹曲线，可见用 O-Sr 同位素体系判断混合过程较为有效。

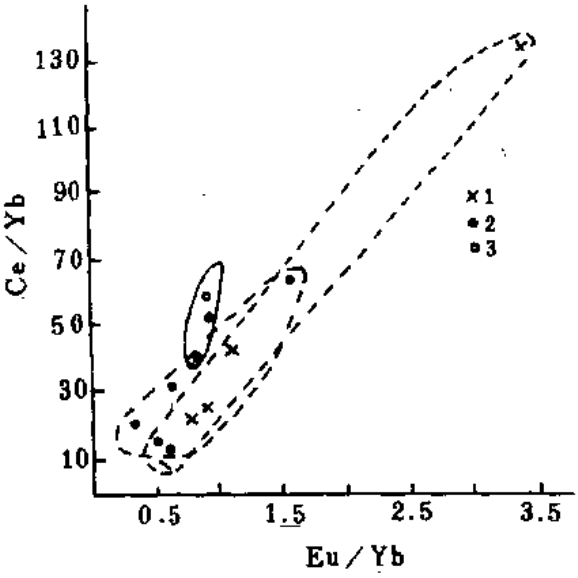


图 5.16　江西富家坞和西藏冈底斯岩带中酸性侵入岩的混合成因（赵振华，1992）

1 甲格；2 曲水；3 富家坞

除用同位素比值-比值或同位素元素作图判断混合作用外，根据上述过程鉴别原理，还可采用微量元素的比值-比值图，在这种图解的坐标中，两对比值的分母是相同的，例如 Ce/Yb-Eu/Yb 图解，Hart（1980）曾用此图解讨论了 Querigut 地块花岗岩类的混合成因。作者（1992）用此图解讨论了江西富家坞和西藏冈底斯岩带中酸性侵入岩的混合成因，在这种图解中，同一岩体的数据投影点构成直线（图 5.16）。

Langmur 等（1978）[21]曾讨论过冰岛玄武岩的形成过程，在比值比值图中 $^{87}Sr/^{86}Sr$-Ce/Yb，玄武岩的数据投影沿双曲线分布，但在辅助作图中 $^{87}Sr/^{86}Sr$-Yb/^{86}Sr 数据点则很分散，不构成直线，表明该区玄武岩不是由岩浆混合形成（在这种图解中 Yb 属弱相容元素，因为石榴子石、单斜辉石和斜方辉石作为残留相），但在 $^{87}Sr/^{86}Sr$-La/Ce 图解中（La 和 Ce 均为不相容元素，数据点沿双曲线分布，在辅助作图 $^{87}Sr/^{86}Sr$-Ce/^{86}Sr 中构成明显的直线分布，表明本区玄武岩是经源区混合形成。

第六节　岩浆岩成岩定量模型中地球化学参数的确定方法

在上述描述各种成岩过程的参数中最重要的是下述几种：源岩（或混合端元）类型及微量元素浓度 C_0；岩浆形成过程中残余相（或结晶相）矿物组成（用以计算总分配系数）；部分熔融或分离结晶程度 F；混合比例等。

1. 源区物质成分

源区物质成分（C_0）的选择是根据地质观察，综合考虑岩石化学、微量元素、残留体、同位素组成等资料。如目前常用的 Sr、Nd、O、Pb 同位素组成（$^{87}Sr/^{86}Sr$）初始值、ε_{Nd}、$\delta^{18}O$ 等）是物质来源的重要依据。例如基性岩、超基性岩一般取上地幔为源区物质，以二倍左右球粒陨石的元素丰度作为 C_0 值。花岗岩类的源区物质要复杂得多，S 型花岗岩一般来源于上地壳，可用杂砂岩平均成分代表源区物质，而 I 型花岗岩源区则为下地壳和

上地幔物质混合。在著名的斯卡尔嘎德层状岩体中，边缘相被作为初始岩浆的代表，因为它是初始岩浆迅速冷却、未经历分异作用的产物。在钙碱性岩、火成岩岩套中，分异程度最低的往往被看作为初始岩浆成分。碱性岩多沿板块内部裂谷分布，以及 Sr 同位素组成（$^{87}Sr/^{86}Sr$ 初始值<0.710）表明它们的源区物质应为上地幔。而某些碱性岩强烈富集轻稀土元素和某些高场强元素（Zr、Nb 等），根据部分熔融模型，既使在总分配系数趋近于 0、极低的部分熔融程度（$F<0.01$）的条件下，也不能达到碱性岩中微量元素的浓度。因此，这些碱性岩的源岩应为交代富集地幔，某些碱性花岗岩也有类似的特点（赵振华等，1994）[3]。

Allegre 等（1977）曾系统地从理论上探讨了源区物质组成。他们指出，某些元素，特别是所有的亲湿岩浆元素（H 元素，$D\ll1$）可以给出源区物质微量元素浓度比值（但不是源区物质中该元素的浓度），这是由于：

$$C_L^i = C_{0,L}^i\ (C_{0,L}^*/C_L^*)^{D_i-1} \tag{5.65}$$

或 $\lg C_L^i = \lg C_{0,L}^i + (D_i^0-1)\ \lg C_{0,L}^* - (D_i-1)\ \lg C_L^*$

当两种 H 元素（i，j）在 $\lg C_L^i$ 对 $\lg C_L^*$ 图上平行时，它们的截距之差为 $\lg C_L^i/C_{0,L}^i$，即可得出初始浓度之比。对于非实比平衡部分熔融模型，两种高度不相容元素（X，Y）的浓度比值表达式为：

$$\frac{C_L^X}{C_L^Y} = \frac{D_0^Y - D_0^X\dfrac{1-P^Y}{1-P^X}}{C_0^Y}C_L^X + \frac{C_0^X}{C_0^Y}\ \frac{1-P^Y}{1-P^X} \tag{5.66}$$

（式中符号意义同本章公式 5.21）。在平衡部分熔融过程中 D、P 保持不变，上式为直线方程，对于高度不相容元素或地球化学性质极其相似的元素对，$P^X\sim P^Y$（或 $P^XP^Y\rightarrow0$），$D^X\sim D^Y$（或 D^X，$D^Y\rightarrow0$），上式的斜率为零，截距即为源区两元素的含量比值 C_0^X/C_0^Y。例如，La、Ce、Ta、Y、Nb、Zr 等的比值 La/Ce、La/Ta、Ta/Y、Zr/Ta、Ta/Nb 等，一般在玄武质岩浆形成过程中不发生分离，它们可代表源区这些元素浓度比值。对于稀土元素，可利用相邻两元素比值，如 La/Ce、Sm/Nd、Yb/Lu 来说明源区特点。而离子性质明显不同、分配系数不同的稀土元素比值，如 Ce/Yb，La/Yb 等在岩浆分异过程中是变化的，可反映岩浆成因和演化特点。对于地幔成分的研究常采用的比值还有 Ba/Rb、K/U、Cs/Rb、Zr/Hf 等，这些成对元素的地球化学行为相似，在岩浆分异过程中仍保留地幔源区的比值。

用上述原理和方法，支霞臣（1990）[5]曾对江苏六合仪征第三纪大陆碱性玄武岩的地幔源区性质进行了研究，他获得了碱性玄武岩中不相容元素的回归方程：

$$\text{La/Ce} = 9.7\times10^{-4}\text{La} + 0.486\ (\gamma=0.91) \tag{5.67}$$

$$\text{Ce/Pr} = 1.2\times10^{-2}\text{Ce} + 7.94\ (\gamma=0.90) \tag{5.68}$$

$$\text{Pr/Nd} = 3.1\times10^{-3}\text{Pr} + 0.229\ (\gamma=0.81) \tag{5.69}$$

$$\text{Nd/Sm} = 4.0\times10^{-2}\text{Nd} + 3.44\ (\gamma=0.94) \tag{5.70}$$

可见上述元素对回归线斜率均较小，截距可近似代表地幔源区轻稀土含量比值。由此可以得到地幔源区球粒陨石标准化的数值。例如 $(\text{La/Ce})_N = \text{La/La}_N \div \text{Ce/Ce}_N = \text{La/La}_N \times \text{Ce}_N/\text{Ce} = \text{La/Ce} \times \text{Ce}_N/\text{La}_N$，本式前半部分为球粒陨石的比值，将上述各式比值代入可得出本区地幔源区的球粒陨石标准化值分别为 $(\text{La/Ce})_N = 1.25$；$(\text{Ce/Pr})_N = 1.20$；(Pr/

$Nd)_N=1.13$；$(Nd/Sm)_N=1.11$。这些特点表明本区碱性玄武岩地幔源区是富轻稀土的非球粒陨石型（图 5.17）。

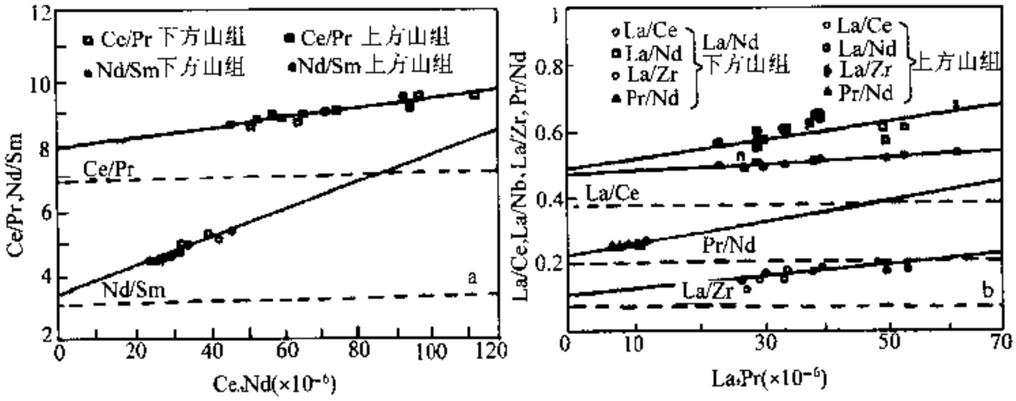


图 5.17　六合-仪征碱性玄武岩中不相容元素比值的变化

（支霞臣，1990）

a 为 Ce/Pr 对 Ce，Nd/Sm 对 Nd 图。b 为 La/Ce 对 La，La/Nb 对 La，

La/Zr 对 La 和 Pr/Nd 对 Pr 图。虚线表示球粒陨石中不相容元素含量比值，因 La/Nb=1 与图框重合，不再标示。球粒陨石中的 REE 丰度取自 Evensen（1978），Nb、Zr 丰度取自 Sun 和 MacDonough（1989）

如果要得到初始浓度，需采用强相容元素 g（如 Ni，Cr），在 $\lg C_L^g$ 对 $\lg C_L^*$ 图上截距为

$$A=\lg C_{0,L}^g+(D^g-1)\lg C_L^* \quad (5.71)$$

由 $\lg C_L^g$ 的估计值就可以求出 $\lg C_L^*$ 的估计值。例如对特拉赛尔火山岩（玄武岩-粗面岩），用 Ni-Ta 作图，当 Ni 为 $3.0\times10^{-4}\sim4.5\times10^{-4}$ 时，可估计 Ta 的含量为 $1.15\pm0.1\times10^{-6}$（Allegre，1977）。

2. 分离结晶过程的 *D* 与 *F* 值计算

一般情况下总分配系数 D 是根据分离结晶相中各矿物的比例和对微量元素的分配系数值计算的。A. Cocherine（1986）[9]采用相容元素和亲湿岩浆元素的 lg-lg 图解进行了计算，所研究的对象是 Westen Cersica 的钙碱性基性岩套，岩套由堆积体（粒状橄长岩、辉长苏长岩）和非堆积体（辉长岩到闪长岩）组成。相容元素取 Ni、Cr，亲湿岩浆元素取 La、Th、Ta、Hf、U、Rb、Cs。在 lg-lg 图解中，相容元素（C_1）与亲湿岩浆元素（C_2）之间构成直线（图 5.19）。Cocherine 的研究表明，不需假设原始岩浆 C_0 和与熔体平衡的矿物组成，也不需给出各微量元素的矿物/熔体分配系数，根据图解即可求出各微量元素的总分配系数 D 和残留熔体比例 F（或结晶度）。在分离结晶作用过程中，如果两元素 1 和 2 的总分配系数保持恒定，则用 $\lg C_1^l$ 对 $\lg C_2^l$ 作图给出一斜率为 a 的直线（图 5.18 中实线）：

$$a=\frac{D_1-1}{D_2-1}$$

晶出的固相（堆积体）$\lg C_1^s$ 对 $\lg C_2^s$ 作图也形成同样斜率的直线（图 5.18 虚线）。

$$\lg C_1^l=f(\lg C_2^l),\ \lg C_1^s=f(\lg C_2^s) \quad (5.72)$$

$$b=\lg C_2^l-\lg C_2^s=\frac{D_2-1}{D_1-1}\lg D_1-\lg D_2 \quad (5.73)$$

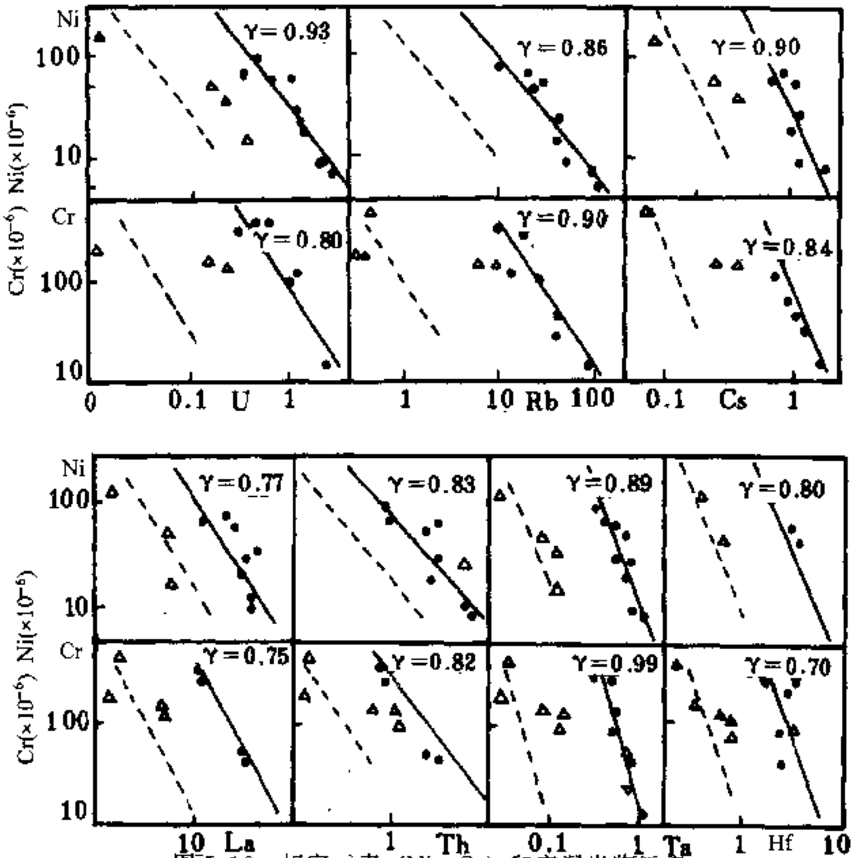


图 5.18 相容元素（Ni，Cr）和亲湿岩浆元素（La，Th，Ta，Hf，U，Rb，Cs）的 lg-lg 图解

$$D_1 = a\ (D_2 - 1)\ + 1 \tag{5.74}$$

$$D_2 = \exp\ [\ (1/a \times \lg D_1)\ - b] \tag{5.75}$$

采用连续近似法（successive approx imation）可以由（5.74）和（5.75）式解出 D_1，D_2 值（表 5.5）。

在得出 D 值后，可由瑞利分离定律的公式解出 F 值，式中的 C_0 值可由未分异的或分异很弱的岩石中微量元素的浓度代替（表 5.5 中 C_L），而 C_l 可用强分异的岩石中相应的微量元素浓度代替（表 5.5 中 C_l）。

3. 分离结晶固相矿物组成的确定

在瑞利分离结晶公式中总分配系数是由各结晶矿物的分配系数和相对百分含量计算的。由于确定 F 值及结晶固相的矿物组成是有一定困难的，使得分离结晶公式应用常遇到麻烦。Allegre 等（1977）提出了一种计算结晶固相矿物组成的方法。对于 n 种微量元素，可以将总分配系数以矩阵形式写出 n 个线性方程：

$$\begin{bmatrix} \overline{D^1} \\ \overline{D^2} \\ \cdots \\ \overline{D^n} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D^1_{\alpha/L} & D^1_{\beta/L} & \cdots \\ D^2_{\alpha/L} & D^2_{\beta/L} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ D^n_{\alpha/L} & D^n_{\beta/L} & \cdots \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} X_\alpha \\ X_\beta \\ \cdots \\ \cdots \end{bmatrix} \tag{5.76}$$

表 5.5　用微量元素的 lg-lg 图解计算总分配系数 D 和残留熔体比例 F

(Cocherine, 1986)

	Cr	Ni	La	Th	Hf	Ta	Cs	Rb	U
Cr-La	2.647		0.091						
Ni-La		2.285	0.171						
Cr-Th	2.227			0.075					
Ni-Th		1.195		0.173					
Cr-Hf	3.372				0.091				
Ni-Hf		3.161			0.114				
Cr-Ta	3.970					0.065			
Ni-Ta		3.597				0.083			
Cr-Cs	3.180						0.047		
Ni-Cs		2.880					0.079		
Cr-Rb	2.437							0.023	
Ni-Rb		2.061						0.085	
Cr-U	2.492								0.030
Ni-U		2.186						0.054	
$\overline{D}$	2.904	2.555	0.131	0.124	0.103	0.074	0.063	0.054	0.042
$\overline{Ci}$	341	92	11	0.95	2.7	0.46	0.55	9.7	0.37
$\overline{Cl}$	14.1	5.2	60	105	0.8	1.35	2.1	105	3.2
F	0.188	0.158	0.142	0.064	0.268	0.313	0.239	0.081	0.105

$\overline{D}$：为每一微量元素的平均总分配系数

$\overline{Ci}$：分异最差的岩石微量元素 i 的平均浓度

$\overline{Cl}$：强分异的岩石微量元素 i 的平均浓度

用$\overline{D}$、$\overline{Ci}$、$\overline{Cl}$计算出 F、$\overline{F}$平均为 0.173，即结晶度为 83%

如果上述各微量元素（$1-n$）的矿物/熔体分配系数已知，即已知分配系数矩阵 $[D^i_{a/L}]$，则可以解线性方程组得出 X_a，即分离结晶相的平均矿物组成。

Barca 等 (1988) 进一步发展了瑞利分离定律，提出了与 Allegre 等相类似的方法。他们引入了变量 Y_i 来代表矿物相 i 相对于原始质量的比例，W_i 为矿物相 i 在固相中的质量，X_i 为矿物相 i 在结晶的矿物集合体中的相对比例，$\sum X_i=1$，当体系封闭时，可得出下述条件：

$$X_i=\frac{W_i}{\sum W_i},\ Y_i=\frac{X_i\sum W_i}{L_0} \tag{5.77}$$

$$\sum W_i=L_0-L,\ \sum Y_i=\sum W_i/L_0=1-F$$

因此可得出：

$$X_i=Y_i/\sum Y_i,\ F=1-\sum Y_i \tag{5.78}$$

不难看出由 Y_i 就可以得出残余熔体的比例 F 和结晶相中各矿物相的相对比例，瑞利分离结晶公式可写成：

$$\frac{C_L}{C_0}=(1-\sum Y_i)^{(\sum Y_iD_i/\sum Y_i-1)} \tag{5.79}$$

对于不同微量元素 i，只要知道 C_L/C_0 和矿物/熔体的分配系数 D_i 就可根据上述公式用回

归方法解出 Y_1。在研究自然过程时应把多数重要微量元素包括在计算中，利用 m 种微量元素建立 m 个方程（m 个 C_L/C_0 值和 D_i 值），编制计算程序即可解出 F 值和结晶的各矿物比例。

根据硅酸盐熔体的相平衡实验体系可以较容易地确定部分熔融过程中残留相矿物成分，例如在镁橄榄石透辉石石英三元系中，可以由这三组分之间相平衡关系确定在不同熔体比例（部分熔融程度）时残留相中橄榄石、斜方辉石和单斜辉石的比例，当部分熔融程度高于 25%时，残留相中只有斜方辉石和橄榄石。Depaolo（1988）根据大量实验资料，对具有橄榄岩和玄武岩成分的岩石在不同压力下发生部分熔融时残留相的矿物比例进行了概括。在上地幔的压力条件下，橄榄岩（地幔的主要岩石类型）主要由橄榄石、斜方辉石和单斜辉石组成，但第四种重要的矿物则随压力增加从斜长石变为尖晶石或石榴石。洋壳和部分下部大陆壳具有玄武岩组分，随压力增加，其矿物组成也发生变化，矿物组成相当于辉长岩、石榴石麻粒岩或榴辉岩。在中等压力条件下，当 H_2O 存在时可变为角闪岩。

为便于在实际应用中较方便地确定残留相矿物组成，下面给出了地幔、陆壳、沉积岩在不同条件下发生部分熔融时的残留相矿物组成：

（1）地幔熔融

地幔成分可用二辉橄榄岩来代表，其稀土组成模式与球粒陨石相平行，但丰度略高，一般为球粒陨石的 1.5～2 倍。在较浅部的条件下，地幔熔融时残留相成分为橄榄石±斜方辉石±单斜辉石，含量可分别为 55（25）；25（25）；25（50）。在较深部条件下，残留相中应有石榴石出现，这时的残留相矿物组成可为橄榄石（55），斜方辉石（25），单斜辉石（15），石榴子石（5）。

（2）玄武质母体的熔融

在高水压条件下，700℃就可以使玄武岩发生熔融，在洋壳向陆壳俯冲时，沿地壳底部或地壳与消减地体之间可产生玄武岩的熔融。玄武岩在不同条件下熔融后产生的熔体和残留相是不同的。

在较浅和湿的条件下：生成英安岩熔体，残留相为角闪岩相；

在较浅和干的条件下：生成安山岩熔体，残留相为麻粒岩相；

在中等深度条件下：生成辉长、斜长岩熔体，麻粒岩残留相；

在较深条件下：生成英安岩熔体，残留相为榴辉岩。

在上述各种情况中，残留相的不同必然造成所产生的熔体稀土元素组成的差异。当残留相为角闪岩相时，相对于母体（玄武岩）来说，熔体富集 Eu，形成 Eu 正异常，中、重稀土中等亏损。这种熔体是近于饱和水的，主要形成英云闪长岩和花岗闪长岩等侵入体，而不形成喷出岩。当残留相为麻粒岩时，熔体的稀土模式相对富轻稀土，水中等富集，可形成侵入岩（闪长岩、辉长岩或斜长岩杂岩体）或喷出岩（安山岩）。当残留相为榴辉岩时，熔体的稀土模式强烈亏损重稀土，这种熔体是相对干的，可在浅部侵入或喷出。

由上述不难看出，熔融发生前母体的矿物成分不是控制熔体稀土模式的主要因素，熔

体形成并移出时与之共存的残留相矿物成分才是控制熔体稀土组成的主要因素，这时的矿物成分与母体矿物成分可能完全不同，例如，母体是角闪岩，但残留相可以是麻粒岩或榴辉岩。残留相的矿物成分主要依赖于残留相的主元素成分，玄武岩的部分熔融可以产生亏损 SiO_2 和碱金属、富集 Ca、Fe、Mg 的残余相。

(3) 沉积岩和大陆壳的熔融

花岗岩类的母体物质中有相当部分（或全部）为沉积岩或大陆壳。由于花岗岩类常以岩基状产出，因此，它的母体物质分布范围较大，可能同时包括了几种类型的沉积岩。例如，一个延伸范围 5km 的花岗岩体，其体积为 $125km^3$，如果是由基底 20%部分熔融形成，则其母体体积应是 $625km^3$，即 8.5km 范围内的沉积岩或大陆壳，尽管母体所包括的岩石分布范围较大，但由于部分熔融总是发生在母体物质的易熔组分，因此发生熔融的部分应具有相似的成分。在沉积岩和大陆壳中，杂砂岩、页岩分布最广，它们的稀土组成很相似，可以作为沉积岩或大陆壳的代表组分。如果部分熔融发生在高水压条件，残留相为角闪岩，低水压时则为麻粒岩。

第七节　岩浆岩成岩模型计算实例

为便于深入理解各种岩浆岩的成岩模型，本节分别给出了不同成岩模型的计算实例，应当说明的是由于地质作用的复杂性，所给出的实例仅是可能的模型，它不是唯一的，对于具体的岩浆岩，可能有两种或两种以上的模型可以模拟其成岩过程。

1. 部分熔融模型

广西大容山堇青石花岗岩

a)源区物质：该岩体锶同位素初始比值为0.7253～0.7280，钕模式年龄 T_{DM}1939Ma。这些特点与江南古陆元古宙变质岩相似，因此可作为大容山花岗岩源岩。

b) 成岩过程判别：根据微量元素组合的比值元素图 Rb/Sr Sr 为一典型双曲线（图5.19），可认为其成岩过程可用平衡部分熔融模拟。

表 5.6　大容山堇青石黑云母花岗岩成岩模型计算

元素	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Yb
母体成分 C_0 (10^{-6})	73.98	30.24	6.45	1.33	5.41	2.71
总分配系数 (D)	0.20	0.22	0.21	1.03	0.20	0.18
F=0.60 模式浓度 (10^{-6})	109.43	44.21	9.48	1.32	8.05	4.13
F=0.80 模式浓度 (10^{-6})	88.288	88.28	35.91	7.68	1.32	6.47
实测平均浓度 (10^{-6})	82.26	34.32	7.44	1.14	6.02	3.27
实测浓度范围 (10^{-6})	53.23– 110.30	25.00– 45.31	5.7– 9.14	0.80– 1.52	4.80– 8.01	1.42– 5.56

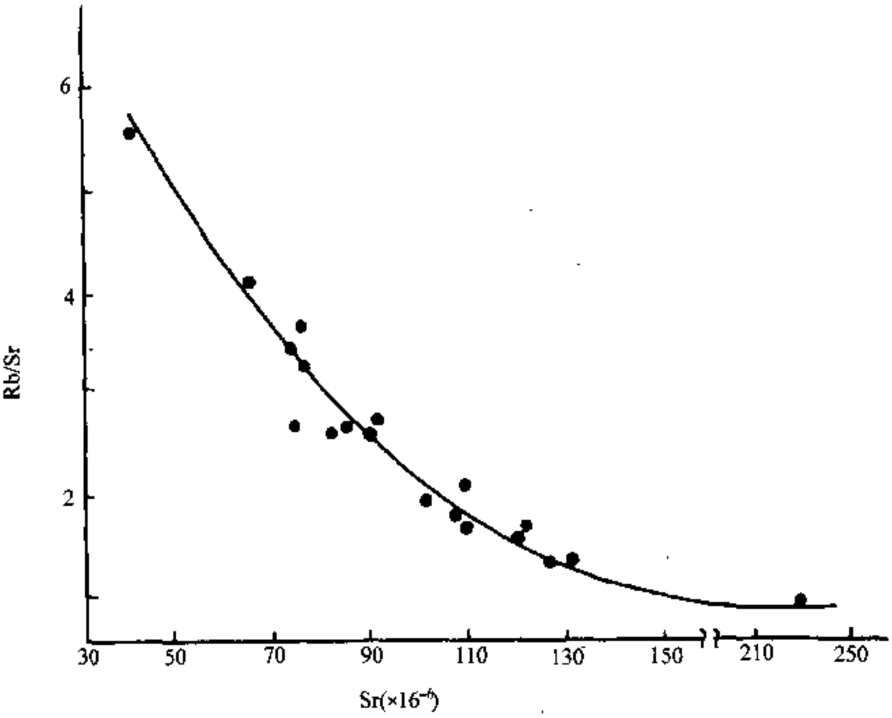


图 5.19　大容山花岗岩的 Rb/Sr-Sr 图解

c）残留相矿物组成：根据对大容山花岗岩中包体类型的研究，包体主要由黑云母及石榴子石和堇青石组成，不含角闪石，显示了母体物质富 Al。残留相矿物组成为：斜长石 0.30；钾长石 0.25；石英 0.25；紫苏辉石 0.10；黑云母 0.05；磷灰石 0.002。

d）部分熔融程度：大容山花岗岩岩石化学成分与基底变质岩非常相近，显示了高程度部分熔融特点，取 $F=0.60\sim0.80$。

根据上述参数，采用平衡部分熔融方程（5.21）和总分配系数计算式（5.18）可得出以下计算结果（表 5.6）。

计算的模式浓度与实测浓度范围一致，因此，可以认为大容山花岗岩是基底变质岩经 60%～80%部分熔融形成。

2. 分离结晶模型

新疆阿尔泰碱性花岗岩

a）源区物质：钠闪石碱性花岗岩（$^{87}Sr/^{86}Sr$）$_I$ 为 0.7048，$^{143}Nd/^{144}Nd$ 为 0.512555～0.512672，ε_{Nd}（T）+0.62～+3.40（赵振华，1993）[4]，在空间上密切与碱性辉长岩、花岗闪长岩、碱性正长岩共生，这些特点决定了其源岩与亏损地幔部分熔融产物有关。因此，选择亏损地幔 10%部分熔融产物，即洋壳玄武岩 10%部分熔融产物为其母岩。

b）成岩过程判别：选择强不相容元素 Rb 和相容元素 Sr 或强相容元素 Cr，Ni 作元素-元素的 lg-lg 图（图 5.20a，b，c），可见均构成负斜率陡倾斜线，符合分离结晶作用模型。又根据强烈 Eu 亏损的稀土组成模式（Eu/Eu* 0.04），表明其经历了多阶段分离结晶作用。因此，采用多阶段分离结晶作用模型模拟其成岩过程（式 5.31）。

c）结晶相矿物组成：根据与碱性花岗岩空间密切组合的中酸性岩类矿物组合观察，碱

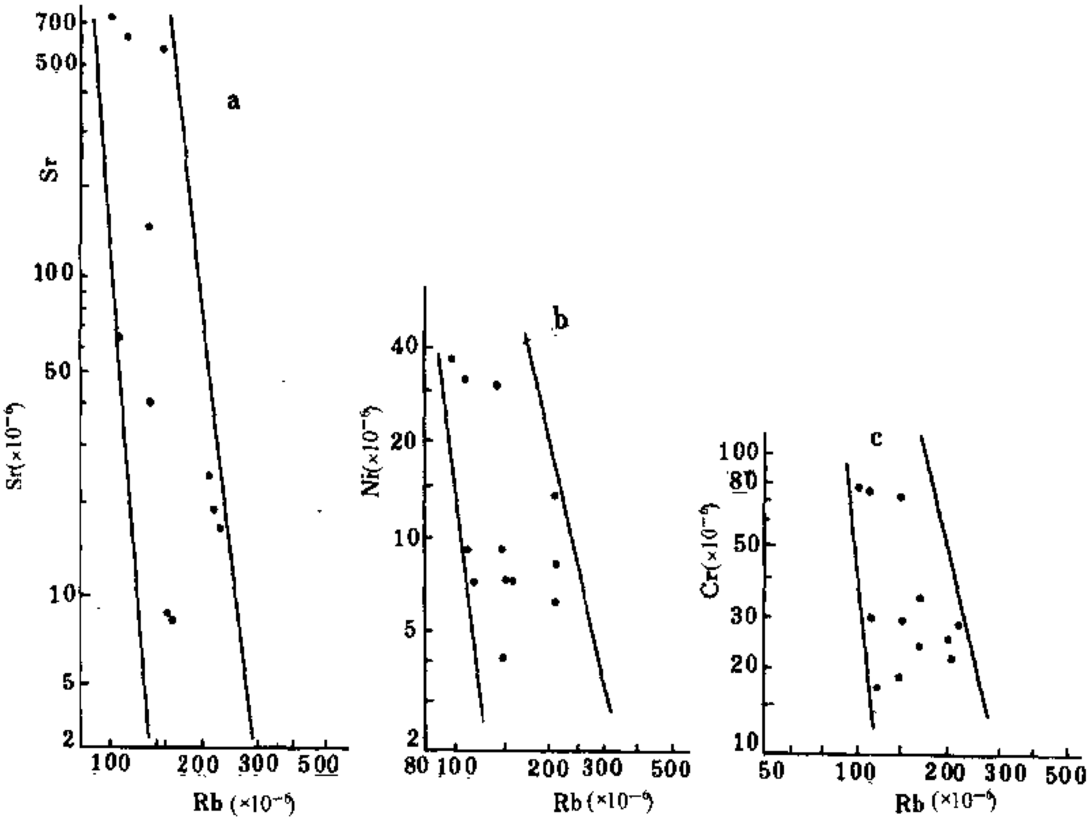


图 5.20 阿尔泰碱性花岗岩的 lgRb-lgSr（a）、lgCr-lgRb（c）和 lgNi-lgRb（b）图解

性花岗岩形成过程中的分离结晶相矿物组成为：第一阶段斜长石 0.50，钾长石 0.35，角闪石 0.10；第二阶段为斜长石 0.50，钾长石 0.35，黑云母 0.10。

d）分离结晶程度：第一阶段分离结晶程度为 60%（$F=0.40$）；第二阶段为 50%（$F=0.50$）。

据此，可用分离结晶作用模型（式 5.23），对碱性花岗岩成岩过程进行模拟计算（表 5.7）。

表 5.7 碱性花岗岩成岩模型计算

（赵振华，1993）

元素	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Yb
母体成分 C_0（10^{-6}）	41.34	20.03	4.35	1.22	3.42	1.32
第一阶段总分配系数 D_1	0.14	0.38	0.47	1.79	0.60	0.53
残余熔体浓度 C_1（10^{-6}）	90.91	35.35	7.07	0.39	4.93	2.03
第二阶段总分配系数 D_1	0.18	0.14	0.10	1.49	0.08	0.07
残余熔体浓度 C_2（10^{-6}）	160.49	64.16	13.19	0.42	9.33	3.87
实测浓度范围（10^{-6}）	73.75—	29.23—	6.23—	0.14—	6.08—	5.91—
	133.59	53.90	10.52	0.035	9.79	8.34

计算的模式浓度与实测浓度范围基本一致（图 5.21），因此，可以认为阿尔泰碱性花

岗岩是洋壳部分熔融产物经60%和50%两阶段分离结晶作用而形成。

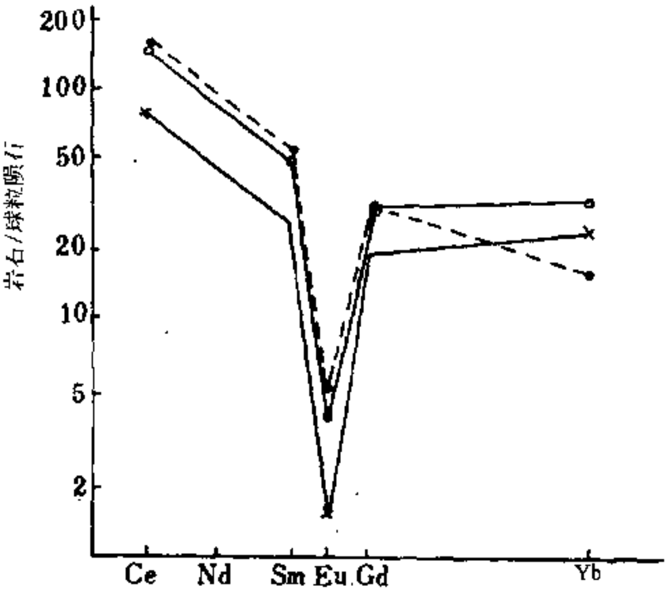


图5.21 阿尔泰碱性花岗岩成岩模型的稀土元素分布模式比较

虚线为模式计算值；实线为实测值

3. 混合作用模型

如果A、B代表两端元，R_M^X，R_A^X，R_B^X 是 X 在混合产物M和端元A、B中的同位素比值，X_A，X_B 是 X 在A，B中的微量元素浓度，f 是混合比例，则有

$$R_M^X=\frac{R_A^X X_A f+R_B^X A_B\ (1-f)}{A_A f-A_B\ (1-f)} \tag{5.80}$$

以阿尔泰片麻状黑云母花岗岩为例

a）成岩过程判别：根据Sr同位素组成$^{87}Sr/^{86}Sr$和Sr丰度协变图（Sr浓度及浓度倒数分别作图），可见$^{87}Sr/^{86}Sr$-Sr构成双曲线，而$^{87}Sr/^{86}Sr$-1/Sr则为直线（图5.22），因此，其成岩过程可用两端元（不同成分源岩）混合作用模拟。

b）源岩物质：在$\varepsilon_{Nd(T)}$-$\varepsilon_{Sr(T)}$图解中，阿尔泰片麻状黑云母花岗岩均分布于亏损地幔（DM）和年青地壳分布区之间，表明其母体物质应为这两种组分端元不同比例的混合产物。采用二元混合公式，两端元组成如下：

亏损地幔$^{87}Sr/^{86}Sr=0.703$，$^{143}Nd/^{144}Nd=0.513114$，$Sr=1.0\times10^{-5}$，$Nd=1.28\times10^{-6}$

年青地壳$^{87}Sr/^{86}Sr=0.720$，$^{143}Nd/^{144}Nd=0.5125$，$Sr=3.5\times10^{-4}$，$Nd=3.2\times10^{-5}$

计算结果如图5.23。图中数字为年青地壳所占混合比例，可见阿尔泰花岗岩源区物质中年青地壳与亏损地幔比例大约为3∶2。

这个实例的双曲线方程为：

$$AR_M^X+BR_M^X R_M^Y+CR_M^Y+D=0 \tag{5.81}$$

双曲线方程的系数表达式分别为：

$$A=\ (^{143}Nd/^{144}Nd)_A Nd_B Sr_A-\ (^{143}Nd/^{144}Nd)_A Nd_A Sr_B$$

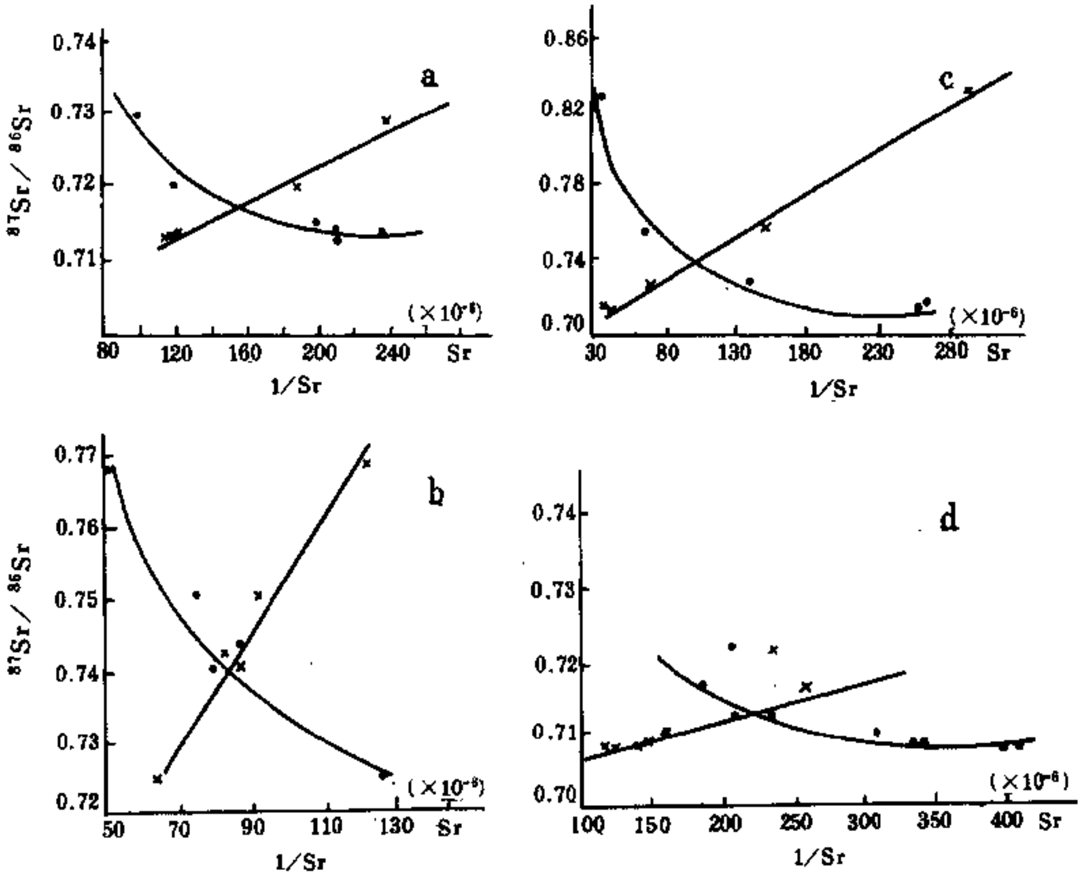


图 5.22 阿尔泰似斑状态花岗岩$^{87}Sr/^{86}Sr$-Sr 和$^{87}Sr/^{86}Sr$-1/Sr 协变图解

(赵振华等 1993)[4]

a 察干果勒黑云母二长花岗岩；b 红山咀片麻状黑云母花岗岩；

c 阿拉尔似斑状黑云母花岗岩；d 哈拉厥石英闪长岩

$$B = Nd_A Sr_B - Nd_B Sr_A$$

$$C = \left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_A Nd_B Sr_A \quad \left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_B Nd_A Sr_B$$

$$D = \left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)_A \left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_B Nd_A Sr_B - \left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)_B \left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_A Nd_B Sr_A$$

代入上述参数可得出 $A=-65.88$，$B=128$，$C=-97.6$，$D=50.21$。

上述混合曲线曲率 $\gamma = (Nd/Sr)_A/(Nd/Sr)_B$，可见两端元组分的比值控制了曲线形态，$\gamma=1$，$B=1$ 则曲线变为直线。

同样，两个端元的混合比例 f 可由下式计算：

$$f = \frac{X_B\ (R_B^X - R_M^X)}{R_M^X\ (X_A - X_B)\ - R_A^X X_A + R_B^X X_B} \tag{5.82}$$

在上述实例中 f 的表达式为：

$$f = \frac{Sr_B\ [\ (^{87}Sr/^{86}Sr)_B - (^{87}Sr/^{86}Sr)_M]}{(^{87}Sr/^{86}Sr)_M\ (Sr_A/Sr_B)\ - (^{87}Sr/^{86}Sr)_A Sr_A + (^{87}Sr/^{86}Sr)_B Sr_B}$$

如果已知某花岗岩的$^{87}Sr/^{86}Sr=0.718$，则由上式可计算出 $f=0.82$，表明该花岗岩源区是

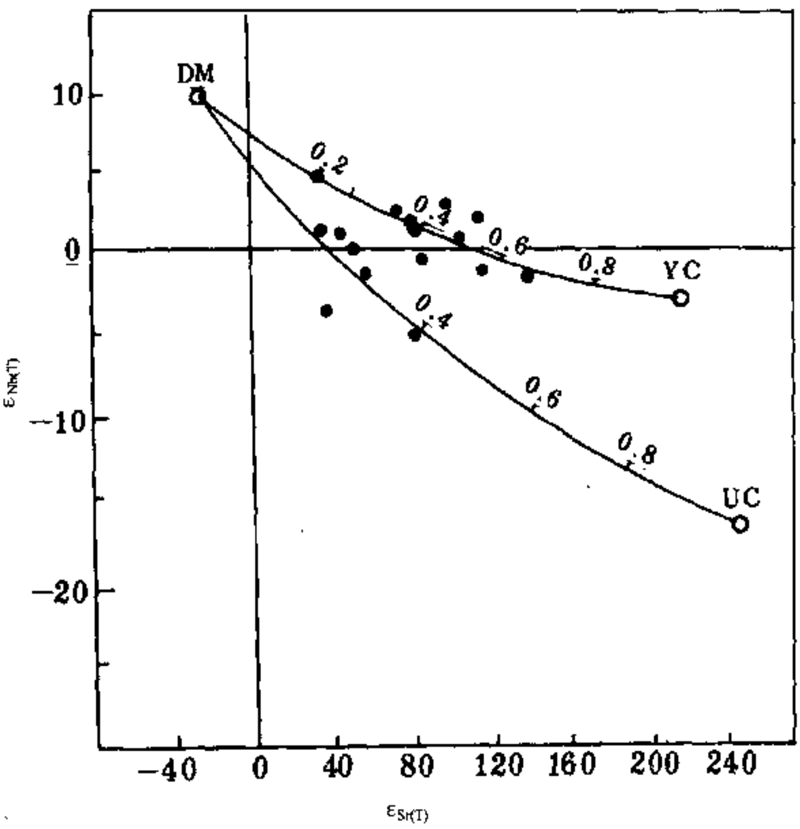


图 5.23 阿尔泰片麻状黑云母花岗岩 ε_{Nd}-ε_{Sr} 图解

（赵振华，1993）

由以 18%年青地壳与 82%亏损地幔混合组成。上式也可换成 Nd，Pb 等同位素和元素。

根据野外观察，阿尔泰片麻状黑云母花岗岩一部分为上述源岩原地整体被改造（花岗岩化）而形成，另一部分则是由部分熔融形成，其残留相矿物组成为：斜长石 0.50，单斜辉石 0.25，角闪石 0.20，石榴子石 0.05。部分熔融程度为 10～40%（$F=0.10$～0.40）。据此，对片麻状黑云母花岗岩的成岩过程计算如表 5.8。计算的模式浓度与实测浓度基本一致。

表 5.8 片麻状黑云母花岗岩的成岩模型计算

（赵振华，1993）

元素	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Yb
母体成分 C_0（10^{-6}）	28.19	15.13	4.19	1.29	4.49	2.04
总分配系数 D	0.19	0.36	0.37	0.56	0.43	0.84
$F=0.10$ 模式浓度（10^{-6}）	104.02	46.49	9.67	2.19	9.22	2.38
$F=0.40$ 模式浓度（10^{-6}）	54.84	27.94	6.33	1.75	6.82	2.26
实测浓度范围（10^{-6}）	32.68—	14.42—	3.11—	0.95—	2.84—	0.63—
	113.57	49.35	8.78	2.16	7.50	2.69

应当指出的是端元的组分可能有一定变化范围，所研究的岩石或岩浆在形成后也可

能受到随后发生的各种地质作用的影响，如部分熔融、分离结晶、第二组分混染、热液蚀变或风化作用等，因而实际样品可能有某种偏离混合曲线（上，下），这种情况仍属混合作用（Faure，1986），Langmuir 等（1978）[2] 则提出．在这种情况下应采用高精度的同位素和元素测定资料，而不应采用平均值，并指出，对于源自地幔的岩石，地幔的不均一性（亏损与富集）对岩石的微量元素和同位素组成有一定影响，因而其成因模型也具有一定的复杂性（“多解”），例如冰岛玄武岩有三种可能形成途径：两混合系列的变化结果；一个混合系列的变化结果；不是由混合作用形成，而是由在几亿年前就发生不均一的地幔的每一部分分别独立地“卷入”了本区玄武岩的形成。

4. 分离结晶混染模型（AFC 模型）

在新疆阿尔泰乌伦古河分布有碱性正长岩，它们在空间上密切与钠闪石花岗岩共生，其稀土元素分布模式呈明显 Eu 正异常，与钠闪石花岗岩的强烈 Eu 亏损成“互补”关系。由前述，本区钠闪石花岗岩是经分离结晶作用形成，因而，碱性正长岩的母体物质应为形成钠闪石花岗岩过程中分离结晶堆积相。由碱性正长岩的 Nd、Sr 同位素分析资料，$^{143}Nd/^{144}Nd$ 为 0.512323±5，ε_{Nd}（T）为－3.81；$^{87}Sr/^{86}Sr$ 为 0.705971±11，ε_{Sr}（T）为＋2.40（赵振华，1993），这些特点显示碱性正长岩在形成过程中受到了地壳物质的混染。

综合上述稀土元素以及 Nd，Sr 同位素组成资料表明，碱性正长岩的形成可以用分离结晶混染模型（AFC）模拟。

由前述，当总分配系数≪1 时，则有公式 5.50，式中 C_a 为混染源成分，本处取下地壳成分代表，C_m^0 为分离结晶岩浆初始成分，本处取形成钠闪石的分离结晶过程中的结晶堆积相 C_s；$\gamma=M_a/M_c$，为单位时间内混染与分离结晶速率之比，本处取 $\gamma=0.5$；F 为分离结晶程度，本处取值为 0.8。

根据上述参数计算的分离结晶混染作用产物的稀土元素浓度列于表 5.9 中，将模型计算结果与实测结果的稀土元素分布绘制成图 5.24，进行比较，可见模型浓度与实测浓度基本一致，可以认为本区碱性正长岩是经分离结晶混染作用形成。

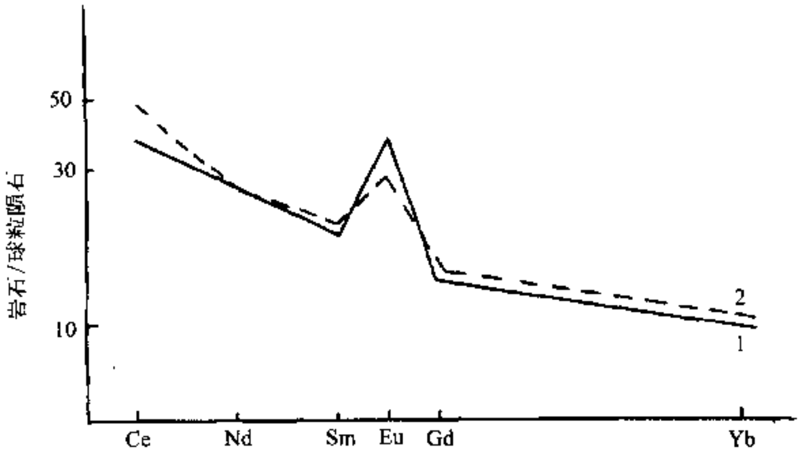


图 5.24 碱性正长岩成岩模型的稀土元素分布模式

1 实测值；2 计算值

表 5.9 碱性正长岩成岩模型计算

元素	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Yb
AFC 模式浓度 (10^{-6})	47.91	18.18	4.69	2.33	4.54	2.61
实测浓度范围 (10^{-6})	37.225	18.55	4.48	3.22	4.27	2.40

参考文献

[1] 从柏林，1979，岩浆活动与火成岩组合，4，地质出版社，北京。

[2] 刘丛强等，1992，压力对稀土元素分配系数相对变化的影响——以宽甸汉诺坝玄武岩中巨晶矿物为例，地球化学，**1**，19～33。

[3]赵振华、周玲棣，1994，我国某些富碱侵入岩的稀土元素地球化学，中国科学（B），**10**，1109～1126。

[4]赵振华等，1993，阿尔泰花岗岩 REE 及 O，Pb，Sr，Nd 同位素组成及成岩模型，“新疆北部固体地球化学新进展”，涂光炽主编，230～239，科学出版社，北京。

[5]支霞臣，1990，六合-仪征第三纪大陆碱性玄武岩微量元素地球化学，岩石学报，**2**。

[6]Allegre, C. J. and Minster, J. F., 1978, Quantitative models of trace element behavior in magmatic processes, Earth and Planet. Sci. Lett., **38**, 1～25.

[7]Bonen, D. et al., 1980, The evolution of trace element concentrations in basic rocks from Isreal and their petrogenesis, Contrib. Miner. Petrol., **72**, 397～414.

[8]Brooks, C. K. et al., 1981, Rare-earth partition between allanite and glass in the obsidian of Sandy Braes, Northern Iceland, Mineral Mag., **44**, 157～160.

[9]Cocherine, A., 1986, Systematic use of trace element distribution patterns in log-log diagrams for plutonic suites, Geochim. Cosmochim. Acta, **11**, 2517～2522.

[10]Depaolo, D. J., 1981, Trace element and isotopic effects of combined wallrock assimilation and fractional crystallization, Earth. Planet. Sci. Lett., **53**, 189～202.

[11]Depaolo, D. J., 1988, Neodymium isotope geochemistry, 51～552, Springer, Berlin.

[12]Drake, M. J. and Weill, D. F., 1975, Partition of Ba, Ca, Sr, Y, Eu^{2+}, Eu^{3+}, and other REE between plagioclase, feldspar and magmatic liquids, and experimental study, Geochim. Cosmochim. Acta, **39**, 689～712.

[13]Drake, M. J. and Hollway, J. R. 1978, “Henrys law” behaviour of Sm in a natural plagioclase/melt system: importance of experimental procedure, Geochim. Cosmochim. Acta, **42**, 679～683.

[14]Flynn, R. T. and Burnham, C. W., 1978, An experimental determination of rare earth partition coefficients between a chloride containing vapor phase and silicate melts, Geochim. Cosmochim. Acta, **42**, 685～701.

[15]Gast, P. W. 1968, Trace element fractionation and the origin of tholeiitic and alkaline magma types, Geochi. Cosmochim. Acta, **32**, 1057～1086.

[16]Green, T. H. and Pearson, N. J. 1983, Effect of pressure on rare earth element partition coefficients in common magmas, Nature, **305** (5833), 414～416.

[17]Grutzeck M. W. et al., 1973, REE partitioning between diopside and silicate liquid, DOS, **54** (1), 222.

[18]Haskin, L. A., 1979, On rare-earth element behavior in igneous rocks, In “Physics and Chemistry of the Earth”, 11, 1886～1887.

[19]Holland, H. D., 1972, Granites, solutions and base metal deposits, Econ. Geol., **67**, 281.

[20]James, D. E., 1981, The combinnd use of oxygen and radiogenetic isotopes as indicators of crustal contamination, Ann. Revi. Earth. Plan. Sci., **9**, 311～340.

[21]Langmur, C. H. et al., 1978, A generation mixing equation with application to Icelandic basalts, Earth. Plan. Sci. Lett., **37**, 380～392.

[22]Neuman, H. et al., 1954, Trace element variation during fractional crystallization as calculated from the distribution law, Geochim. Cosmochim. Acta, **90**.

[23]Nichclls, I. A. and Harris, K. L. , 1980, Experimental rare earth element partition coefficients for garnet clinopyroxene and amphibole coexistion with andesite and basaltic liquids, Geochim. Cosmochi. Acta, **44**, 287~308.

[24]Ottonello, G. , 1983, Trace elements as monitors of magmatic processes: I: limits imposed by henry's law problem and II: compositional effect of silicate liquid, In Augistithis, S. S. ed. : The significance of trace elements in solving petrogenetic problems and controversis, 40~76, Theophrostrs Publ. Athens.

[25]Treuil, M. and Joron, J. M. , 1975, Vtilisation des elements hydromagmatophiles pour la simplification de la modelisation qualitative des proccessus magmatiques, Exemples de'l afar et de la dorsade medioatlatique, Soc. It. Mineral. Petrol. , **31**, 125.

[26]Waston, E. B. , 1977, Partitioning of manganese between forsterite and silicate liquid, Geochim. et Cosmochim. Acta, **41**, 1363~1374.

[27]Wetzel, K. et al. , 1989, Minor element effects of combined fractional partial melting and crystallization, Earth. Planet. Sci. Lett. , **93**, 142~150.

[28]Wood, D. A. et al, 1979, Dynamic partial melting: its application to the petrogenesis of basalts erupted in Iceland, the Faeroe Islands the Isle of Skye (Scotland) and the Troodos Massif (Cyprus), Geochim. et Cosmochim. Acta, **43**, 1031~1046.

第六章 同位素地质年代学与同位素示踪理论

自然界元素通过各种各样的核过程，如放射性衰变、裂变、中子反应、核散裂（宇宙射线）作用可以引起同位素组成的较大变化，我们称这种变异为放射性成因变异。同位素地质年代学与放射性成因同位素示踪主要是依据这些同位素变化的规律性。在地球科学研究中应用最广泛的是自然界长寿命放射性元素系列，如$^{238}U \to ^{206}Pb$、$^{235}U \to ^{207}Pb$、$^{232}Th \to ^{208}Pb$、$^{87}Rb \to ^{87}Sr$、$^{147}Sm \to ^{143}Nd$、$^{40}K \to ^{40}Ca$、^{40}Ar（详见表6.1）等等。由于放射性衰变，新形成的子体元素同位素不断地加入到原来的子体元素中去，使子体元素同位素组成不断地随时间而改变。这种改变取决于自然体系保留时间的长短和体系中母、子体元素的比例。因此体系现在所具有的子体同位素组成与体系在历史上所发生的引起母、子体比例改变的过程密切相关。这种相关性使我们有可能根据母、子体同位素组成的变化来推断岩石、矿物或其他地质体系过去的历史，揭示成岩成矿物质来源与探讨壳幔演化

表6.1 自然界主要长寿衰变

母体同位素	同位素丰度%	半衰期(a)	衰变常数(a^{-1})	衰变方式	子体同位素
^{40}K	0.19	1.25×10^{9}	4.962×10^{-10}	β(89.33%)	^{40}Ca
			5.811×10^{-11}	EC(10.6%)	^{40}Ar
^{87}Rb	27.83	4.88×10^{10}	1.42×10^{-11}	β(100%)	^{87}Sr
^{147}Sm	15.07	1.06×10^{11}	6.539×10^{-12}	α(100%)	^{143}Nd
^{238}U	99.27	4.47×10^{9}	1.55125×10^{-10}	α(100%)	^{206}Pb
^{235}U	0.714	7.04×10^{8}	9.8485×10^{-10}	α(100%)	^{207}Pb
^{232}Th	100	1.40×10^{10}	4.9474×10^{-11}	α(100%)	^{208}Pb
^{176}Lu	2.6	2.17×10^{10}	3.19×10^{-11}	β(100%)	^{187}Hf
^{187}Re	62.5	4.31×10^{10}	1.61×10^{-11}	β(100%)	^{187}Os
^{138}La	0.098	9.67×10^{10}	2.58×10^{-12}	β(36%)	^{138}Ce
			4.59×10^{-12}	EC(64%)	^{138}Ba

的地球动力学问题。概括起来自然界放射成因同位素组成的变异具有以下3个重要特征：

1. 绝对时标特征：由于放射性衰变、自发核裂变、核散裂（由于宇宙射线通量的相对稳定性）的速度不受自然环境所具有的温度、压力、电磁场等物理化学条件的影响，因此对于一个自然体系形成以后，并一直保持母、子体元素比值不变（封闭体系）或者母、子体比值变化遵守一定规律的体系（开放体系），我们只要测定体系现在的子体同位素组成和母、子体比值，就可以计算体系所经历的时间。这一特征构成了同位素地质年代学的理论基础。

2. 示踪特征：当一个自然体系发生化学变化形成新的体系时，它的元素组成和母、子

体比值将发生变化，但它的同位素组成仍保持了原来的特征，这种特征与原体系母、子体比值密切相关。因此只要通过一定的方法确定体系发生变化时的子体同位素组成，就可以追索原体系的地球化学特征与演化历史。这种示踪特征对于近代岩浆作用将特别有意义。如通过新生代玄武岩的同位素研究可以了解地幔源的地球化学特征与演化历史。由于地球已经经历了复杂的化学过程，因此形成了上、下地壳与上、下地幔等层圈构造。长期的母、子体分异、核过程和同位素分馏作用已造成了不同层圈放射成因子体同位素与轻质量同位素组成上的明显差别。因此根据成岩成矿物质的同位素组成示踪研究可以推断物质的来源及其不同源区之间的混合情况。上述两个方面构成了同位素示踪研究的正演与反演两条不同的途径。因此同位素地质年代学与放射成因同位素示踪是两个相辅相成不可分割的研究领域。

3. 能量特征：自然界的核衰变、裂变过程同时也产生可观的能量。这些能量构成了地球演化的主要能源。因此通过放射性母子同位素组成与分布的研究，可以探索地球各区域和各圈层的能量分布情况。同时核过程中所产生的射线、粒子与碎片的动能将在物质中留下径迹和辐射损伤。这些构成了径迹年代学、热释发光年代学、脱玻年代学和共振年代学等等的研究领域。

上述三个方面是同位素地质年代学和同位素地质最基本的理论依据和研究范畴。

第一节　应用放射性衰变、裂变与核反应计时的基本原理

应用放射性衰变来测定地质事件的年龄可以通过多种不同的途径，但总的共同点是通过测定放射性衰变或裂变所经历的时间间隔来计时。设某自然体系现在的母体同位素量为 P，在自然体系形成时的母体同位素量为 P_0，体系形成到现在的时间间隔为 t，根据放射性衰变定律则有：

$$P=P_0e^{-\lambda t} \tag{6.1}$$

式中 λ 为母体同位素的衰变常数，它的半衰变期可表示为 $t_{1/2}=\ln(2/\lambda)$。通过求解方程（6.1）可得：

$$t=(1/\lambda)\ln(P_0/P) \tag{6.2}$$

当母体半衰变期 $t_{1/2}$ 与体系所经历的时间间隔有相同的数量级时，就可以从上述公式计算自然体系的年龄。公式中 P 是可以直接测定的。那末怎样方能知道 P_0 呢？根据确定 P_0 方法的不同，可以产生以下几种类型的同位素计时方法。

一、直接确定 P_0 的方法

^{14}C 年龄测定是这种方法的典型例子。大气中的 ^{14}N 在宇宙射线作用下不断产生 ^{14}C，由于宇宙射线强度在 ^{14}C 半衰期数量级的时间间隔内是相对稳定的，而 ^{14}C 又不断衰变产生 ^{14}N，因此在 ^{14}C 产生与衰变达到平衡时，大气 CO_2 中的 ^{14}C 含量是恒定的。生命有机体与化学沉积过程中形成的含 C 物质与大气不断产生物质交换，因此这些物质的 C 含 ^{14}C 的量也是恒定的。这样通过现代生命有机 C 中 ^{14}C 含量的测定就可以确定 P_0。有机体死亡或化学沉积物形成与外界隔离后 ^{14}C 不断衰变减少，通过测定有机体死亡 C 和化学沉积

物中^{14}C的含量即得到P，则有机体死亡或化学沉积物形成的年龄就可以从公式（6.2）计算出。应用^{235}U、^{238}U和^{232}Th衰变中间子体（如^{234}U、^{230}Th、^{231}Pa等）来计时的U系年代学方法，虽然在原理上要更复杂一些，但仍然是属于可以直接测定P_0的方法。

二、测定现代母子体比值的方法

在应用长寿命衰变系列来测定陨石、地球岩石、矿物年龄时，P可以直接测定，但P_0无法测定。但是当岩石、矿物形成以后一直处于封闭体系（即与外界没有母子体元素的交换）时，在任何时候母体同位素与子同位素的原子总数始终是一定的。设D_0和D分别为岩石、矿物形成时和现在的子同位素量，则可以有以下关系：

$$P_0+D_0=P+D \tag{6.3}$$

P与D都可以从岩石、矿物直接测出。根据（6.1）、（6.3）式消去P_0可得：

$$D-D_0=P(e^{\lambda t}-1) \tag{6.4}$$

如果D_0与D相比很小，则可以略而不计，这时有以下的年龄计算公式：

$$t=(1/\lambda)\ln(D/P+1) \tag{6.5}$$

如在测定像晶质铀矿等含U量极高的矿物的^{238}U-^{206}Pb年龄时，矿石中的^{206}Pb几乎完全是放射成因的，因此只要测定^{238}U与^{206}Pb的比值，就可以从公式（6.2～6.5）计算出年龄。在应用^{40}K-^{40}Ar方法测定陨石的气体保留年龄时也不必要扣除初始D_0(^{40}Ar)，因为陨石中初始$^{40}Ar/^{36}Ar\cong1$，可略而不计（朱炳泉等，1977）[5]。

三、测定初始和现在子体同位素组成以及母子体含量的方法

在极大部分情况下，D_0在子体同位素中仍占有一定的比例。但要确定岩石形成时D_0的绝对量是非常困难的。为了避免这一困难，我们需要找到子体元素中一种没有放射成因积累的稳定同位素，如子体元素Pb中的^{204}Pb、Sr中的^{86}Sr等就是所需要的非放射成因同位素。设它们的量为D_s，用D_s除公式（6.4）的两边得：

$$(D/D_s)-(D_0/D_s)=(P/D_s)(e^{\lambda t}-1) \tag{6.6}$$

年龄计算公式为：

$$t=(1/\lambda)\ln\{[(D/D_s)-(D_0/D_s)]/(P/D_s)+1\} \tag{6.7}$$

或

$$t=(1/\lambda)\ln(D^*/P+1) \tag{6.8}$$

式中$D^*=D-(D_0/D_s)D_s$。式（6.7）中（D/D_s）（样品子体同位素组成）、D_s与P（样品母体含量）3个量可以从矿物岩石中直接测定。那末如何来确定（D_0/D_s）的值呢？在自然界中常常存在一些不含或极少含母体元素而富含子体元素的矿物，如方铅矿与长石中则主要含Pb而几乎不含U，它们在形成后就不再有放射性成因子体的加入。如果这些矿物是与待测岩石、矿物同时从一源区派生的，则它们形成时具有相同的子体同位素组成。这样，只要测定这些矿物的子体同位素就可以得到（D_0/D_s）的比值。因此在测定岩体的U-Pb物龄时，常需要在岩体周围找到方铅矿或在岩体中分离出长石来测Pb同位素组成。在测定岩石^{40}K-^{40}Ar年龄时，由于矿物中所含的非放射成因Ar主要是空气Ar，因

此常用大气的$^{40}Ar/^{36}Ar=295.5$作为（D_0/D_s）的值。

四、应用参考体系消去 D_0 的方法

在一些年龄计算中，我们可以找到与待测体系具有同样初始值发展历史的参考体系。在许多情况下可以用整个地球或地幔作为参考系，因为整个地球是一个最好的封闭体系。如在计算^{147}Sm-^{143}Nd年龄时，可用应用以下的模式年龄关系式来计算：

地球的平均（$^{143}Nd/^{144}Nd$）$_E$可以写为：

$$(^{143}Nd/^{144}Nd)_E=(^{143}Nd/^{144}Nd)_0+(^{147}Sm/^{144}Nd)_E(e^{\lambda T}-1) \quad (6.9)$$

岩石测定值为：

$$(^{143}Nd/^{144}Nd)_m=(^{143}Nd/^{144}Nd)_0+(^{147}Sm/^{144}Nd)_E(e^{\lambda T}-e^{\lambda t})+(^{147}Sm/^{144}Nd)_m(e^{\lambda t}-1) \quad (6.10)$$

式中角标 E 为地球的平均值，m 为岩石的测定值，0 表示地球形成时的值，T 为地球年龄，t 为模式年龄。公式（6.10）中的第一、第二项相当于 D_0/D_s，即岩石形成时的初始值。由于地壳演化过程中 Sm/Nd 比值变化很小，因此岩浆源区的 Nd 初始值与地球在这一时间的平均 Nd 同位素组成是一致的。通过 6.9 和 6.10 式可得：

$$(^{143}Nd/^{144}Nd)_m-(^{143}Nd/^{144}Nd)_E=[(^{147}Sm/^{144}Nd)_m-(^{147}Sm/^{144}Nd)_E](e^{\lambda t}-1) \quad (6.11)$$

年龄计算公式可表示为：

$$t=(1/\lambda)\ln\{1+\varepsilon_{Nd}(^{143}Nd/^{144}Nd)_E10^{-4}/[f_{Sm/Nd}(^{147}Sm/^{144}Nd)_E]\} \quad (6.12)$$

在测定中公式常用 ε_{Nd}表示样品 Nd 同位素组成与地球平均值相对偏差的 10^4 倍，$f_{Sm/Nd}$表示样品$^{147}Sm/^{144}Nd$ 与地球平均值的相对偏差。

在计算 Sr 与 Pb 同位素模式年龄时也常用整个地球作参考系消去（D_0/P_s）值（见 6.24 矿石本章第二节矿石铅模式年龄计算部分）。

五、等时线方法

在绝大多数情况下，要直接测定 D_0/D_s 值存在很大困难，应用参考体系的方法得到的模式年龄也不够精确，因为岩浆源区在不同区域存在不均一性。因此最常用和可靠的办法是应用等时线法。这需要在同一岩石体系中采集一组具有不同母子体比值的岩石或矿物样品（样品数目大于 3），分别测定它们的子体同位素组成和母子体比值。这时方程（6.6）可以写成：

$$(D/D_s)=(D_0/D_s)+(P/D_s)(e^{\lambda t}-1) \quad (6.13)$$

对于同一体系的样品来说 t 是一定的，因此（$e^{\lambda t}-1$）为常数。它们又是同在岩浆源区形成的，因此它们的初始子体同位素比值 D_0/D_s 也是同样的。这样方程（6.3）就变成了（D/D_s）随（P/D_s）变化的线性方程。各个样品从形成以后（D/D_s）与（P/D_s）随时间而变化。公式（6.13）确定了它们在任何同一时间都构成直线关系。通过（D/D_s）与（P/D_s）二组数据的一般回归计算或双误差回归计算可以求出直线方程的最佳斜率（$e^{\lambda t}-1$）和截距（D_0/D_s）值。从斜率就可以计算出年龄 t。双误差回归计算与等时线质量的评

价是能否获得高质量等时年龄的重要关键之一。它涉及较多的数学方法。最常用的是York方程（York，1969）[18]。

图6.1为鞍山铁甲山太古宙花岗片麻岩的Rb-Sr等时线。样品的$^{87}Sr/^{86}Sr$与$^{87}Rb/^{86}Sr$之间具有良好的线性关系。所求得的年龄与初始值见图所示。

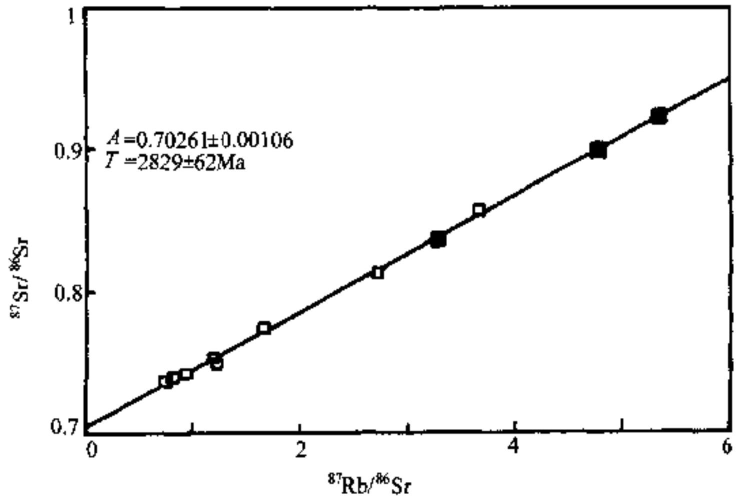


图6.1　鞍山铁甲山花岗片麻岩Rb-Sr等时线

（钟富道，1984）[3]

空心方块为富Na花岗片麻岩；实心方块为富K花岗片麻岩

上述这些方法可以根据不同的地质情况和年龄精度的要求选择应用。所有公式对简单衰变系或具有中间衰变过程但中间子体半衰期与母体半衰期相比很小的复杂衰变系均是适用的。如$^{238}U \to ^{206}Pb$中间有许多子体，但它们的半衰期都很短，因此可以应用上述公式。对于具有衰变分支系列，即同一母体同时衰变成子体1或2，这时只要在公式（6.6）的右边乘上衰变分支比$\lambda_1/(\lambda_1+\lambda_2)$就可以了。如对于$^{40}K \to ^{40}Ar$年龄测定，$^{40}K$同时又衰变成$^{40}Ca$，因此可以写成：

$$(^{40}Ar/^{36}Ar)=(^{40}Ar/^{36}Ar)_0+[\lambda_K/(\lambda_K+\lambda_{C\beta})](^{40}Ar/^{36}Ar)(e^{\lambda t}-1) \qquad (6.14)$$

式中λ_K是^{40}K的K-电子捕获衰变常数，产物是^{40}Ar，Ca是^{40}K的β-衰变常数，产物是^{40}Ca，$\lambda=\lambda_K+\lambda_{C\beta}$。

第二节　U-Th-Pb同位素体系

由于^{238}U、^{235}U、^{232}Th的衰变最终子体均为Pb同位素（分别为^{206}Pb、^{207}Pb、^{208}Pb），因此用它们来测定年龄和进行同位素示踪具有特别的优越性。如几组不同的年龄可以相互比较，将为查明地质体系演化经历史与物质源区提供了多重制约条件。在年龄计算模式和图解上也具有其他方法所没有的独特之处。因此在本节专门予以介绍。

一、Pb-Pb等时线年龄

从公式（6.6），我们可以得到$^{235}U \to ^{206}Pb$、$^{235}U \to ^{207}Pb$衰变系的两个等时线关系式：

$$\alpha=\alpha_i+\mu(e^{\lambda_8 t}-1) \quad (6.15)$$

$$\beta=\beta_i+(\mu/137.88)(e^{\lambda_5 t}-1) \quad (6.16)$$

式中 α 与 β 表示样品现代测定的$^{206}Pb/^{204}Pb$ 与$^{207}Pb/^{204}Pb$，α_i 与 β_i 表示 t 年时$^{206}Pb/^{204}Pb$ 与$^{207}Pb/^{204}Pb$ 的初始值，μ 为现代测定的$^{238}Pb/^{204}Pb$ 值。由于现代地球上的铀同位素组成基本上是均一的，$^{238}U/^{235}U$ 等于 137.88，因此$^{235}U/^{204}Pb$ 可表示为 $\mu/137.88$。λ_5 与 λ_8 分别代表^{235}U 与^{238}U 的衰变常数。这两个衰变系的母体与子体分别属于同一元素，因此将(6.15)，(6.16) 两式合并可以消去母子体比值（即 μ 值），得到：

$$\beta=(\beta_i-m\alpha_i)+m\alpha \quad (6.17)$$

其中

$$m=(e^{\lambda_5 t}-1)/[137.88(e^{\lambda_8 t}-1)] \quad (6.18)$$

对于同一体系的样品，β_i、α_i 与 t 值相同，因此（$\beta_i-m\alpha_i$）与 m 为常数。这样所测定的各个样品的 β 与 α 值之间构成线性关系，它的斜率为 m，截距为 $\beta_i-m\alpha_i$。这一关系称为 Pb-Pb 等时线。形成 Pb-Pb 等时线的前提条件必须是年龄 t 时所测定的一组样品发生同位素均一化并且具有不同的 μ 值，这种均一化作用可以是岩浆作用或强的变质作用。化学沉积作用或泥质岩沉积作用也可能存在这种均一化。图 6.2 为长城群底部串岭沟页岩的 Pb-Pb 等时线，是沉积岩符合等时线条件的一个典型例子。年龄 t 可以从（6.18）式按牛顿迭代法在电子计算机上求解。

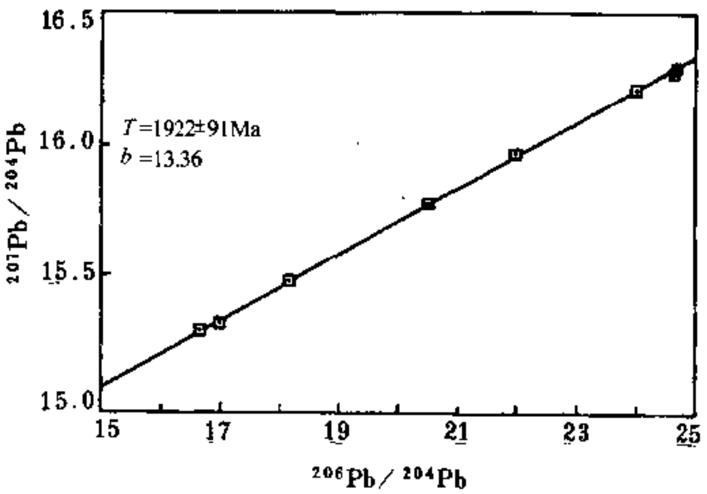


图 6.2 燕山地区长城群串岭沟页岩 Pb-Pb 等时线[1]

黑点方块为页岩样品

二、不一致线模式

对发生同位素均一化以后保持封闭体系的岩石，我们还可以将方程（6.15）、(6.16) 写成以下形式：

$$\alpha^*=(\alpha-\alpha_i)/\mu=e^{\lambda_8 t}-1 \quad (6.19)$$

$$\beta^*=(\beta-\beta_i)\times137.88/\mu=e^{\lambda_5 t}-1 \quad (6.20)$$

若对方程（6.19）和（6.20）代入不同的年龄值t，将可以计算出一系列的α^*、β^*理论值，用α^*-β^*理论值作图可以得到一条曲线（见图6.3），一般称这条曲线为一致曲线。所有符合上述同位素均一化条件的不同年龄样品，根据α、β、μ测定值计算α^*、β^*进行作图，都应该落在这条一致曲线上，或由于误差原因落在曲线的附近。一组具有Pb-Pb等时线关系同时构成α-μ等时线关系的样品，在α^*-β^*图上应落在一致曲线上年龄为$t_{\alpha,\beta}$的一个点上，在这种情况下，各个样品按下式计算的3组单阶段模式年龄应该是相互在误差范围内一致的。

$$t=1/\lambda_8\ln[(\alpha-\alpha_i)/\mu+1] \tag{6.21}$$

$$t=1/\lambda_5\ln[(\beta-\beta_i)\times137.88/\mu+1] \tag{6.22}$$

$$(\beta-\beta_i)/(\alpha-\alpha_i)=(e^{\lambda_5 t}-1)/[137.88(e^{\lambda_8 t}-1)] \tag{6.23}$$

如果α-β形成等时线，而α-μ无线性关系，则这组样品落在通过原点的直线上。因此对U-Pb体系近期发生扰动或U、Pb含量测定不够正确将不影响$t_{\alpha,\beta}$年龄的正确获得。

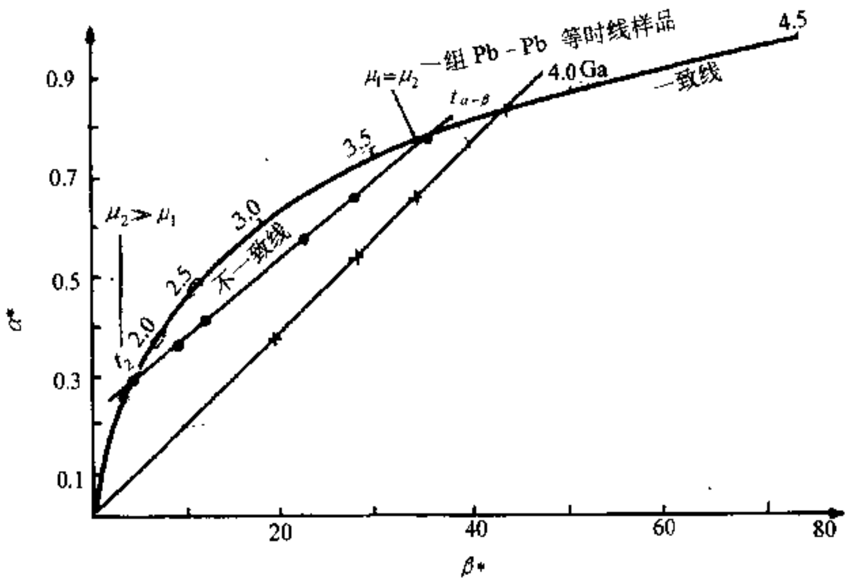


图6.3 U-Pb一致线、不一致线和Pb-Pb等时线相互关系图解说明

对于上述岩石形成以后或经过强变质作用以后，同位素达到均一化。但是如果又发生了一次变质作用事件，或其它扰动事件，使岩石体系的母子体比值（U/Pb）发生了改变，而同位素并没有发生再次均一化，这时α^*-β^*也可以形成线性关系。假若我们设t_1为成岩时间，μ_1为岩石扰动前的$^{238}U/^{204}Pb$现代值（注意这里现代值的概念是假定这些岩石的$^{238}U/^{204}Pb$没有受到后期扰动而保存到现在的比值，因此不是测定值），μ_2为岩石扰动后的$^{238}U/^{204}Pb$现代值（为测定值），则上述U-Pb二阶段体系可以写成以下公式：

$$\alpha=\alpha_i+\mu_1(e^{\lambda_8 t_1}-e^{\lambda_8 t_2})+\mu_2(e^{\lambda_8 t_2}-1) \tag{6.24}$$

$$\beta=\beta_i+(\mu_1/137.88)(e^{\lambda_5 t_1}-e^{\lambda_5 t_2})+(\mu_2/137.88)(e^{\lambda_5 t_2}-1) \tag{6.25}$$

方程经变换可写成：

$$\alpha^*=(\alpha-\alpha_i)/\mu_2=(\mu_1/\mu_2)(e^{\lambda_8 t_1}-e^{\lambda_8 t_2})+(e^{\lambda_8 t_2}-1) \tag{6.26}$$

$$\beta^*=(\beta-\beta_i)\times137.88/\mu_2=(\mu_1/\mu_2)(e^{\lambda_5 t_1}-e^{\lambda_5 t_2})+(e^{\lambda_5 t_2}-1) \tag{6.27}$$

从（6.26）、（6.27）式可以看出，当$\mu_1=\mu_2$时，也就是说体系没有发生扰动，这时

α^*、β^* 应落在一致曲线的 t_1 年龄点上。当 $\mu_2 \gg \mu_1$ 时，即 $\mu_1/\mu_2 \leqq 0$，体系发生了很大扰动，放射成因 Pb 主要在第二阶段积累。这时 α^*、β^* 值应落在一致曲线的 t_2 点上。当 $\mu_1 \neq \mu_2$ 时，方程（6.26）和（6.27）合并可得：

$$\alpha^* = K + m\beta^* \tag{6.28}$$

其中：

$$K = (e^{\lambda_8 t_2} - 1) - m(e^{\lambda_5 t_2} - 1) \tag{6.29}$$

$$m = (e^{\lambda_8 t_1} - e^{\lambda_8 t_2})/(e^{\lambda_5 t_1} - e^{\lambda_5 t_2}) \tag{6.30}$$

对于同一体系形成时间 t_1 与扰动时间 t_2 相同的样品，K 与 m 为常数，因此方程（6.28）的 α^* 与 β^* 之间构成直线关系。对于一组样品的 α^*、β^* 值通过回归计算可以求出截距 K 和斜率 m。这条直线被称为不一致直线。从上面的讨论我们已知不一致曲线有两个交点，即一致曲线上的 t_1 点与 t_2 点。因此根据图解的交点可以直观地读出 t_1 与 t_2 年龄值。应用牛顿迭代计算法，可以从 m 和 K 值关系式精确地计算出 t_1 与 t_2 值（见图 6.3）。

在其他一些地质条件下也可能形成不一致直线，如两种不同时代形成的锆石在沉积过程中发生地质混合作用，受到近期风化淋滤作用，矿物在受热环境下 Pb 发生连续的扩散丢失等等，均有可能形成不一致直线关系。因此对 t_1 和 t_2 年龄意义解释应根据地质情况而定。

如东北桦甸太古宙岩石中晶形完整的锆石与华南诸广山古生代花岗岩中的残留锆石都构成上交点为 25Ga 的不一致线，但年龄意义是不一样的，前者代表成岩年龄而后者代表最早地壳形成事件（见图 6.4）。

三、三阶段模式

比较 Pb-Pb 等时线模式与不一致线模式的优缺点可以发现；Pb-Pb 等时线不需要事先扣除初始 Pb，而是通过求斜率、截距直接计算年龄，但它不能解决受到扰动作用的岩石体系的年龄计算；不一致线模式可以计算受扰动体系的扰动年龄和成岩年龄，但必须要事先扣除初始 Pb。在某些情况下，特别是放射性成因 Pb 含量不高的样品，如全岩样品和磷灰石、榍石等副矿物，扣除正确的初始 Pb 往往是一件困难的事。应用朱炳泉提出的三阶段模式分析方法可以取上述两模式的优点，而克服它们的缺点（朱炳泉，1975）[4]。设样品的 Pb 可以由以下几部分组成：（1）地球形成时（T_0）的原始 Pb（α_0、β_0）；（2）从地球形成到岩浆派生 t_1 的源区 Pb，按 μ_0 进行积累和增长；（3）岩石形成 t_1 到扰动发生时 t_2 的 Pb 的积累，按 μ_1 进行增长；（4）扰动事件以后到现在积累的 Pb，按样品现代测定的 μ_2 进行增长。这时可以得到以下方程：

$$\alpha = \alpha_0 + \mu_0(e^{\lambda_8 T_0} - e^{\lambda_8 t_1}) + \mu_1(e^{\lambda_8 t_1} - e^{\lambda_8 t_2}) + \mu_2(e^{\lambda_8 t_2} - 1) \tag{6.31}$$

$$\beta = \beta_0 + (\mu_0/137.88)(e^{\lambda_5 t_0} - e^{\lambda_5 t_1}) + (\mu_1/137.88)(e^{\lambda_5 t_1} - e^{\lambda_5 t_2}) + (\mu_2/137.88)(e^{\lambda_5 t_2} - 1) \tag{6.32}$$

两式合并可得：

$$\beta = m_1\alpha + m_2\mu_2 + K \tag{6.33}$$

其中：

$$m_1 = (e^{\lambda_5 t_1} - e^{\lambda_5 t_2})/[137.88(e^{\lambda_8 t_1} - e^{\lambda_8 t_2})] \tag{6.34}$$

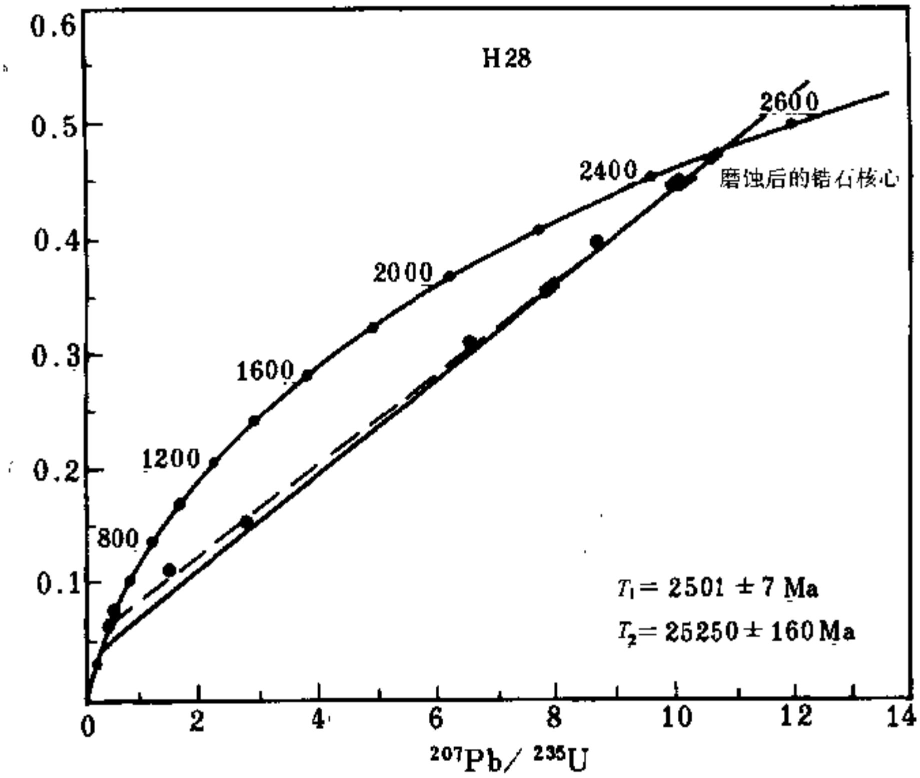


图 6.4 锆石 U-Pb 不一致线年龄测定的两个典型例子
黑长方形点为东北桦甸太古宙云英闪长岩，上交点的年龄
代表成岩年龄（Zhu B-Q et al., 1986）[21]；黑圆点为华南诸广山地区加里
东花岗岩，下交点代表成岩年龄，上交点为地壳形成事件（李献华等，1989）[2]

$$m_2=(1/137.88)(e^{\lambda_5 t_2}-1)-m_1(e^{\lambda_8 t_2}-1) \tag{6.35}$$

$$K=(\beta_0-m_1\alpha_0)+\mu_0[(1/137.88)(e^{\lambda_5 t_0}-e^{\lambda_5 t_1})-m_1(e^{\lambda_8 T_0}-e^{\lambda_8 t_1})] \tag{6.36}$$

对于一组同一体系的样品，其 T_0、t_1、t_2 和源区 μ_0 值是一样的，因此 m_1、m_2 与 K 是常数，方程（6.33）是一个平面方程。将一组同位素样品测得的 β、α、μ_2 值在三维空间作图，将构成一个平面（见图 6.5）。通过二元回归分析计算，可以直接求出 m_1 与 m_2。因此年龄 t_1 与 t_2 也可用迭代法求解出。如东北鞍山铁甲山花岗片麻岩的 Pb 同位素资料应用三阶段模式处理后，用 β-$m_2\mu_2$ 对 α 作图有很好的线性关系，表明数据吻合三阶段等时平面。根据三阶段模式计算的年龄与 Rb-Sr 等时线年龄十分相一致（见图 6.6）。

由于分析中 ^{204}Pb 常有较大的误差，上述模式还可用 $^{207}Pb/^{206}Pb$-$^{204}Pb/^{206}Pb$ 作图；一致曲线用 $(\beta-\beta_1)/(\alpha-\alpha_1)$ 对 $\mu/(\alpha-\alpha_1)$ 作图；三阶段模式则用 $(\beta-\beta_0)/(\alpha-\alpha_0)$、$\mu_2/(\alpha-\alpha_0)$、$1/(\alpha-\alpha_0)$ 三个量作图和进行回归分析计算。

四、矿石铅模式年龄计算

在成矿作用过程中，方铅矿的铅往往是从均一混合的地壳源、地幔源或壳幔混合源里派生出来的，成矿以后它们不再有放射成因 Pb 的积累。因此可以近似地把它们看成是

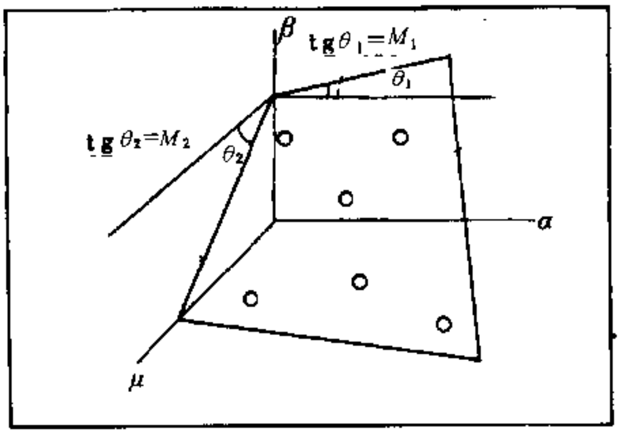


图 6.5 U-Pb 阶段模式平面在 β、α、μ 三维空间中位置与参数的示意说明（朱炳泉，1975）[4]。

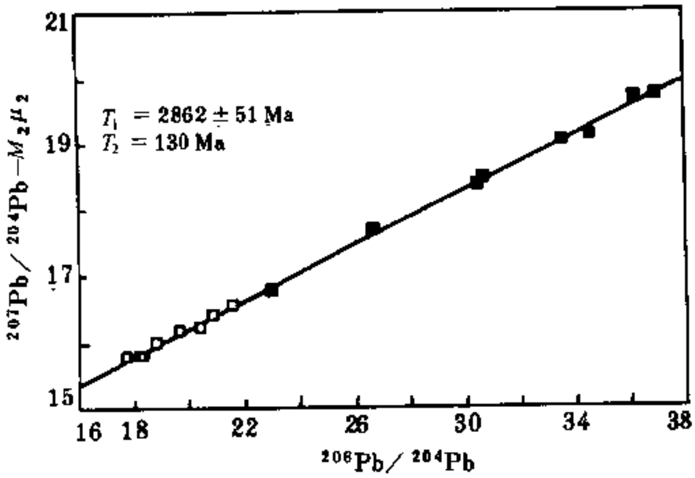


图 6.6 鞍山铁甲山花岗片麻岩全岩 Pb-Pb 三阶段模式等时线（钟富道，1984）[3]
黑方块为富 K 片麻岩；空心方块为富 Na 片麻岩

从地球形成（t_0）到成矿时间（t）之间单阶段发展的 Pb，即：

$$\alpha=\alpha_0+\mu_0\ (e^{\lambda_8 t_0}-e^{\lambda_8 t}) \tag{6.37}$$

$$\beta=\beta_0+\ (\mu_0/137.88)\ (e^{\lambda_5 t_0}-e^{\lambda_5 t}) \tag{6.38}$$

$$\gamma=\gamma_0+\omega_0\ (e^{\lambda_2 t_0}-e^{\lambda_2 t}) \tag{6.39}$$

式中 γ 代表 $^{208}Pb/^{204}Pb$，ω_0 为（$^{232}Th/^{204}Pb$）。

（6.37）和（6.38）式合并可以得以下的 Φ 值方铅矿单阶段模式年龄计算公式：

$$\Phi=(\beta-\beta_0)/(\alpha-\alpha_0)=(e^{\lambda_5 t_0}-e^{\lambda_5 t})/[137.88(e^{\lambda_8 t_0}-e^{\lambda_8 t})] \tag{6.40}$$

由于地球年龄 t_0 是已知的，α_0、β_0 可以取陨石陨硫铁的 Pb 同位素组成（$\alpha_0=9.307$，$\beta_0=10.294$，因此测定每一个样品的 Pb 同位素组成后，就可以计算出它的模式年龄。由

于地壳与地幔 Pb 源同位素的演化，实际上并不是简单的单阶段，因此取较低的地球年龄值（Doe 取 $t_0=4.43$Ga，1974）[13]计算出的 Φ 值年龄往往与客观实际比较符合，而取 4.57Ga 的可靠的地球年龄会得到偏低的年龄结果。为了克服这一矛盾，人们设法应用现在地壳的平均 Pb 同位素组成（α_P、β_P、γ_P）与 μ 和 ω 值作为参考系。

在公式（6.37）、（6.39）中消去地球年龄值，即可以得到以下的年龄计算公式：

$$t_8=(1/\lambda_8)\ln[(\alpha_P-\alpha)/\mu+1] \tag{6.41}$$

$$t_2=(1/\lambda_2)\ln[(\gamma_P-\gamma)/\omega+1] \tag{6.42}$$

由于不同的作者取不同的 α_P、β_P、μ 与 ω 值，就出现了各种各样的模式年龄值。不少作者曾发展二阶段模式（如 J. Stacey 将地壳 Pb 同位素演化分成 3.7Ga 前后两个阶段；3.7Ga 以前 μ 值为 7.0，3.7Ga 以后，μ 值取 9.81）和连续演化模式来计算矿石 Pb 的年龄。但矿石铅年龄的正确性受到各种因素影响，因此它们的实用性仍有限。在一般应用中 Doe 的单阶段与 Stacey 的二阶段 Pb 相对较正确。表 6.2 给出了二种模式值的比较。

表 6.2 Doe 单阶段 Pb 与 Stacey 二阶段 Pb 演化数据

时间（Ga）		$^{206}Pb/^{204}Pb$		$^{207}Pb/^{204}Pb$		$^{208}Pb/^{204}Pb$	
单阶段	二阶段	单阶段	二阶段	单阶段	二阶段	单阶段	二阶段
4.43	4.57	9.307	9.307	10.294	10.294	29.476	29.487
4.00	4.00	10.536	10.544	12.178	12.318	30.749	30.637
3.70	3.70	11.346	11.152	13.092	12.998	31.404	31.230
3.50	3.50	11.866	11.680	13.567	13.481	31.836	31.666
3.00	3.00	13.096	12.931	14.416	14.343	32.896	32.736
2.50	2.50	14.235	14.088	14.935	14.870	33.931	33.780
2.00	2.00	15.289	15.159	15.252	15.192	34.940	34.799
1.50	1.50	16.264	16.149	15.446	15.389	35.925	35.793
1.00	1.00	17.166	17.066	15.564	15.509	36.885	36.762
0.50	0.50	18.001	17.915	15.636	15.583	37.822	37.708
0.00	0.00	18.773	18.700	15.681	15.628	38.736	38.630

（资料来自 Stacey，1975）[17]

有些矿床中方铅矿并不是一个时代形成的，当发生两次矿化作用时，时间 t_1 与时间 t_2 派生的 Pb 将发生不等比例的混合。在另一些成矿作用中，成矿物来源可能为地壳中两个不同时代的岩石，具有不同的 μ 值，成矿过程中 Pb 没有发生均一地混合。上述情况若发生在一个矿区中，那么不同方铅矿样品测得 Pb 同位素组成用 α-β 作图可以形成直线关系。这种直线称为矿石 Pb 二次等时线，斜率为：

$$m=(e^{\lambda_5 t_1}-e^{\lambda_5 t_2})/[137.88(e^{\lambda_8 t_1}-e^{\lambda_8 t_2})] \tag{6.43}$$

在这种情况下只有知道其中一个年龄后，才能解出另一个年龄值。从这条直线与全球层状方铅矿构成的单阶段生长线的交点也可以估计出 t_1 与 t_2 年龄值（见图 6.7）。

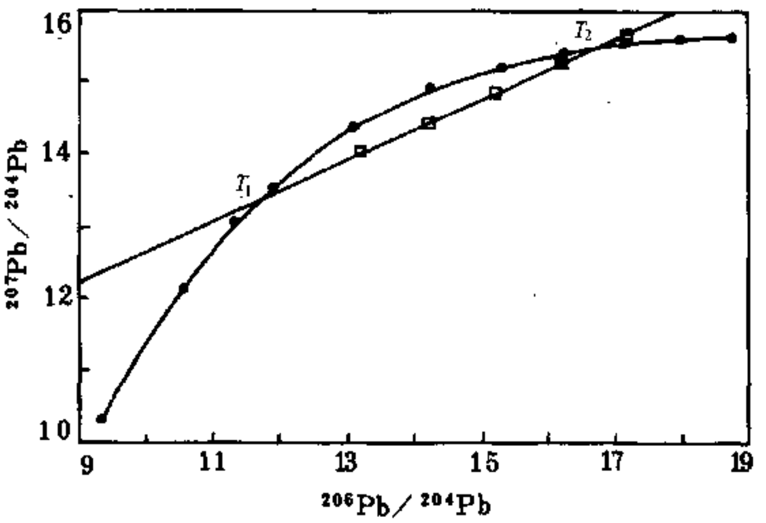


图 6.7 矿石 Pb-Pb 二次等时线与增长线关系
图中曲线代表矿石 Pb 单阶段生长线，T_1 与 T_2 代表两个成矿事件的年龄或成矿物质来自两个具有不同 μ 值的源区。方块点代表假设的矿石样品

第三节　冷却年龄与封闭温度

随着同位素年龄数据的大量积累，出现了同一岩体不同矿物，同一矿物不同方法年龄数据相互不一致的矛盾现象。如同一岩体中角闪石的 K-Ar 年龄常常大于黑云母，锆石的 U-Pb 年龄大于 Rb-Sr 全岩年龄，而 Rb-Sr 年龄又常大于各种矿物的 K-Ar 年龄；岩体边缘接触带的年龄具有从岩体到围岩的过渡关系；在古老的变质岩区 K-Ar 年龄常具有分带性，与区域构造密切相关；在碰撞板块边界岩石的年龄与板块热动力作用历史密切相关等等。为了解释这些矛盾的现象，60 年代到 70 年代提出与发展了冷却年龄的理论与概念。冷却年龄的概念不同于结晶年龄，它是指岩石形成后冷却到基本上能完全保留放射成因子体元素的温度并开始放射性计时的年龄，我们把这一温度值称为封闭温度。因此冷却年龄总小于结晶年龄。只有当岩石形成以后快速冷却时，或封闭温度很高时，矿物的冷却年龄才接近于结晶年龄。上述“基本上保持放射性子体”这一概念不十分确切，因为在冷却过程中放射性子体从不保存到完全保存有一个时间过程。图 6.8a 表示岩体温度随时间变化的曲线，图 6.8b 为岩石矿物中子体积累随时间的变化。我们根据矿物能完全保存放射性子体的时间范围内的曲线进行外推可以得到一个时间 t_c，也就是应用实际测得的子/母体比值按一般年龄公式计算的年龄。时间点 t_c 对应到温度变化曲线，可以找到与 t_c 对应的温度为 T_c，这一温度称为封闭温度，即数学上定义的封闭温度。

关于封闭温度数学模式这里作简要的推导。矿物晶体的放射成因子体丢失可以通过两种方式，一种是通过子体元素以一定的速度离开晶格位置而逸散，它服从一级丢失微分方程。

$$dC/dt = -K(t)C + \lambda P \tag{6.44}$$

另一种丢失方式是通过热扩散，它服从以下的体积扩散方程：

$$dC/dt = D(t)\nabla^2/a^2 + \lambda P \quad (6.45)$$

式中 C 为放射成因子体的浓度，P 为母体浓度，K 为一级丢失速度系数，D 为扩散系数，a 为扩散线径，λ 为衰变常数。扩散系数与温度的关系可表达为：

$$D = D_0\exp(-E/RT) \quad (6.46)$$

式中 D_0 为温度 $T=\infty$ 时的 D 值，E 为扩散活化能，R 为气体常数。当我们假定温度的倒数 $1/T$ 随时间 t 线性变化时，则：

$$D = D_0\exp(-t/\tau) \quad (6.47)$$

式中 $\tau = (R/E)d(1/T)/dt = -RT^2/ET'$。将（6.47）式代入（6.44）或（6.45）可以求解出 C 以及对应的冷却年龄表达式，

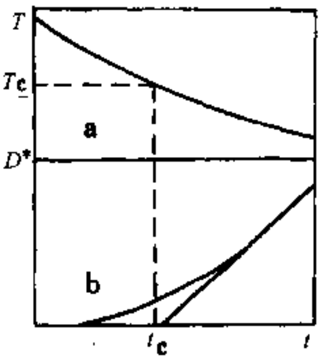


图 6.8　冷却年龄与封闭温度的物理-数学意义图解
a 矿物、岩石温度随时间的冷却变化；　b 矿物、岩石中放射成因子体随时间的积累；T_c 为封闭温度；t_c 为冷却年龄（Dodson, M., 1979）[12]

并可推导出封闭温度的关系式。对于不同的丢失方程的扩散晶体形态，它们将近似符合以下的关系：

$$E/RT_c = \ln(1.78K)(\text{相应于一级丢失}) \quad (6.48)$$

$$E/RT_c = \ln(A\tau D_0/a^2)(\text{相应于扩散丢失}) \quad (6.49)$$

式中 A 为与晶体形态有关的常数；对于无限面的线扩散 $A=8.7$；对无限柱体的径向扩散 $A=27$；对于球体的径向扩散 $A=55$。将（6.47）式代入（6.49）式可得：

$$E/RT_c = \ln[(-AD_0RT_c^2)/(a^2ET')] \quad (6.50)$$

式中 T' 为冷却速度。从（6.50）可知只要我们知道了冷却速度 T'，扩散活化能 E 和 $T=\infty$ 时的扩散常数 D_0/a^2 就可以计算出封闭温度 T_c。

为了计算封闭温度，首先要测定 D_0/a^2 和 E。这可以通过阶段加热法来实现；将样品从低温到高温分若干阶段加热并保持一定时间，测定析出的子体同位素量，根据析出的百分比和热扩散方程可以计算出不同的 D_0/a^2 值。从公式（6.46）可以得知当服从扩散丢失原理时 lg（D_0/a^2）-1/T 之间应存在线性关系。因此用 lg（D_0/a^2）-1/T 作图，根据数据的线性部分求出斜率与截距就可以计算出活化能 E 和 D_0/a_2 值。应用公式（6.50）并假定一定的冷却速率 T' 就可以计算出封闭温度。部分我室测定和文献报道的封闭温度数据列在表 6.3。

表 6.3　不同矿物的封闭温度与活化能值

定年方法	矿物	封闭温度（℃）	活化能（kcal/mol）	冷却温度取值（℃/Ma）	资料
裂变径迹	磷灰石	100±20		10	b
裂变径迹	锆石	175±25		10	b
裂变径迹	榍石	250±50		10	b
K-Ar	角闪石（西藏）	479	93.5	5	作者
K-Ar	角闪石（桦甸）	436	85.8	5	作者
K-Ar	角闪石（桦甸）	600	155.0	5	作者
K-Ar	黑云母（桦甸）	217	40.9	5	作者

续表 6.3

定年方法	矿物	封闭温度（℃）	活化能（kcal/mol）	冷却温度取值（℃/Ma）	资料
K-Ar	黑云母（桦甸）	320	54.9	5	作者
K-Ar	黑云母（云南）	139	33.8	5	作者
K-Ar	斜长石高温相	486	90.0	5	作者
K-Ar	斜长石低温相	154	36.1	5	作者
K-Ar	角闪石	500+75		10	b
K-Ar	角闪石	584±63		5	a
K-Ar	黑云母	350～387		5	a
K-Ar	黑云母	220±40		10	b
Rb Sr	正长石	314		3	c
Rb-Sr	黑云母	250		3	c
Rb-Sr	黑云母	300±25		10	b

a T.M. Harrison，1978[15]；b Dodson，1979[12]；c G.W. Berger，1981[9]

应用封闭温度可以研究岩体的冷却史。方法是将不同矿物和不同方法测定的年龄对它们的封闭温度作图，得到温度-时间曲线，从曲线就可以了解岩石的冷却史。如果这种冷却过程是由于区域隆起地热温度下降引起的，就可以确定岩石不同时间阶段的隆起速度。

第四节 典型的测量技术与方法

在同位素地质年代学和同位素地质研究中，不同的方法和测定对象常具有不同的样品处理和分析方法。将这些方法概括起来大体有以下几个方面。

一、放射性活度测定

在涉及到应用公式（6.1）进行年龄计算的方法，只需要测量母体的量与 P/P_0。它也相当于单位时间衰变量的比，因此只需要同时测量母体含量为 P_0 和 P 的两个样品的放射性活度求出活度比。这种同时性测量可以大大提高 P/P_0 测量的精度。测量可以应用一般放射性计数器技术。为了防止样品中其它放射性的干扰，应用能谱测量的方法更为有益。为了降低宇宙射线与环境产生的计数本底，还需要对测量计数器用厚的铅或钢层进行屏闭。

二、超净化学实验室技术

60年代末以来同位素地质研究技术发生了革命性的变化，其中一个重要的方面是超净化实验室技术的发展。由于陨石、月球岩石和地壳地幔派生岩石及其超镁铁包体只含有极低量放射性母体和子体；Rb、Pb、Sm、Nd 等元素在这些样品中的含量常常小于 1×10^{-6}。而且这些岩石中的 Nd、Sr 等同位素变异常常低于 1%。因此要测定这些岩石的母子体含量和子体同位素组成必须要在超净实验室内处理样品，小心防止外来物质的污染。

超净实验室主要应解决以下问题：

1. 空气的净化：实验室应具有密闭环境，周围环境也应保持清洁无污染源。空气通过专门的净化装置送入实验室，并有较好的排风设施，实验室保持一定的正压条件。实验操作应在净化工作台内进行。

2. 水与试剂的纯化：水与酸一般采用亚沸蒸馏可以达到超净的程度。对于水与试剂的要求应使待测元素的本底降到 10^{-12}g/g 以下。

3. 器皿的改进：石英、各种类型的氟塑料、高聚乙烯等是比较理想的防污染材料。为了防止污染，某些器皿只是一次性使用。重复使用的器皿必须用 HCl、HNO_3 与超纯水等反复浸泡。

4. 改进实验流程，减少试剂用量：如高压密封溶样可以大大减少分解试剂的用量。减少分离树脂管的体积，改进淋洗剂与减少用量；如用 HBr 作淋洗剂在小树脂管上分离 Pb 比用 HCl 在大树脂管上分离可大大减少淋洗剂用量。

三、高精度同位素质谱微区离子探针质谱测定技术

为了测定极少量而且极微小同位素组成差异样品的同位素组成，必须要应用高灵敏度、高精度的质谱计。分析精度应达到 $10^{-4}\sim10^{-6}$。70 年代以来由于离子光学系统的改进、电子计算机的应用等等，质谱技术有了飞跃的发展。由于有了计算机的控制，对同位素比值可以进行最佳条件的多次重复测量，通过求平均值来降低测量误差。对测量数据进行小心的质量歧视、分馏、拖尾效应和干扰同位素的校正，可以获高精度和正确度的同位素比值。近年来可调多接收器技术已广泛应用；多接收跳跃测量程序的巧妙应用，可以同时消除信号的时间和接收器增益差，在很短的时间内获得高精度同位素测量数据。离子探针质谱的同位素分析精度虽不高，但它的高分辨与高灵敏度使有可能测定 5～30μm 微区的同位素组成与母、子比值，从而开拓了单颗粒锆石定年的新领域。

四、同位素稀释法

应用同位素稀释法测定样品元素的含量要比任何其他仪器分析方法精度高得多，因此在地质年代学中通常用于测定样品中的母子体元素含量。它依据的基本原理是将一定量的待测元素的富集同位素即稀释剂，加到样品中并均匀混合，然后进行同位素比值测定和经过计算就可得到样品中待测元素同位素的含量。稀释剂中所含的富集同位素必须是样品中低丰度的同位素，而且最好不是放射成因子体同位素 D 和作参考的稳定同位素 D_s，如我们选用高丰度的 ^{84}Sr 作为测量 Sr 的稀释剂，因为样品 Sr 中 ^{84}Sr 丰度很低，子同位素 D 和参数同位素 D_s 是 ^{87}Sr 和 ^{86}Sr。同样的原则我们选择高丰度的 ^{38}Ar 作为 ^{40}Ar 含量测定的稀释剂，选用高丰度 ^{235}U 来测定 U 的含量等等。设样品与稀释剂均含有两个同位素 A 与 B，样品的同位素比值为 $(A/B)_s$，稀释剂的同位素比值为 $(A/B)_t$。稀释剂加入的量为 Q，则稀释剂中 A_t（为高丰度同位素）为：

$$A_t=Q(A/B)_t/[(A/B)_t+1] \tag{6.51}$$

混合后混合物的同位素组成 $(A/B)_m$ 可以表达为：

$$(A/B)_m=(A_s+A_t)/(B_s+B_t) \tag{6.52}$$

(6.51) 与 (6.52) 式合并可得到样品中 B_s 的量为：

$$B_s=\{Q/[(A/B)_t+1]\}\times[(A/B)_m-(A/B)_t]/[(A/B)_s-(A/B)_m] \tag{6.53}$$

样品中元素的量 C 则为：

$$C=B_s[1+(A/B)_s] \tag{6.54}$$

如果样品待测元素含有 3 个以上的同位素，通过一定的复杂计算可以在一次测量中同时计算出 D/D_s 和元素含量 C。

五、将母体活化成子体元素同位素的质谱测量方法

由于放射性年龄测定需要测定的量是母子体比值和子体同位素比值，如果我们能将样品母体中的某种同位素通过中子照射活化成子体元素的某种同位素，并且通过标准样品比较知道活化的比例，那么就只需要测定子体元素的同位素组成就可以直接计算出 (P/P_s) 与 (D/D_s) 比值以及最后计算出年龄。由于测定的母体与子体是来自同一份样品，经过同一化学处理流程和在同一条件下测量，因此将大大提高测量精度与灵敏度。这种方法最早用于^{129}I-^{129}Xe 年龄测定，由于^{129}I 半衰期很短，因此在太阳系历史早期^{129}I 已绝灭，因此通过测量^{129}Xe/^{127}I 来计算^{129}Xe/^{129}I 比值，样品经中子照射使^{127}I 活化成^{127}Xe，然后进行 Xe 同位素质谱测量。这种方法目前最广泛的是用于^{40}Ar-^{39}Ar 年龄测定。将样品和已知年龄的标准样品经反应照射使^{39}K 通过 (n, p) 反应成为^{39}Ar。通过标准样品放射成因 ^{*40}Ar 与活化^{39}Ar 比值的测定，就可以计算出^{39}K 转换成^{39}Ar 的比率常数 J 值：

$$J=[\exp(\lambda t_P)-1]/(^{*40}Ar/^{39}Ar) \tag{6.55}$$

式中 t_P 为标准样的年龄，λ 为^{40}K 衰变常数。待测样品年龄计算可用下式表示：

$$t=(1/\lambda)\ln[1+J(^{*40}Ar/^{39}Ar)_s] \tag{6.56}$$

式中 $(^{*40}Ar/^{39}Ar)_s$ 为样品所测的放射成因 ^{*40}Ar 与活化^{39}Ar 的比值。为了获得精确 ^{*40}Ar/^{39}Ar 测量还需要对 Ca 活化产生的^{40}Ar 进行修正。

六、阶段加热与阶段淋洗技术

阶段加热与阶段淋洗技术在同位素体系研究方法上也占有十分重要的地位。当样品中的母子体同位素以不同的物相状态存在（如吸附状态、赋存于不同晶格位置和包裹体中等等）时，或样品中同一种元素同位素具不同来源和成因时，应用上述技术可以将它们巧妙地区分开。如陨石、月球样品中的稀有气体具有复杂的来源与成因，有衰变产物、裂变产物，还有捕获的原始稀有气体组成，它们的同位素组成和存在状态也是不同的。通过从低温到高温的阶段加热，测定不同阶段的稀有气体同位素组成，并按照不同的同位素比值进行相关作图，就可以将不同类型稀有气体同位素区分开。在^{40}Ar-^{39}Ar 年龄测定中，也常用阶段加热技术。通过测定不同温度阶段析出气体的^{40}Ar/^{39}Ar 的年龄，根据年龄对析出气体百分比作出年龄谱，在年龄谱图上可以找到从 Ar 保持最好的晶格位置上释放出^{40}Ar 和^{39}Ar 的温度阶段。这些温度阶段的年龄将非常一致形成年龄坪。图 6.9 为西藏喜马拉雅期花岗岩钾长石坪年龄谱图；其高温阶段的坪给出了成岩年龄。因此即使

发生了丢失的样品也能测出正确的年龄。通过阶段加热测定的数据还可以计算出 Ar 的扩散活化能和封闭温度。这对于年龄数据解释将是十分重要的。在测定锆石、陨石等样品的 U-Pb 年龄时可以采用阶段加热技术，测定不同温度下析出的铅同位素比值可以作成 Pb-Pb 等时线，计算 Pb-Pb 等时线年龄。这样通过一份样品就可获得等时年龄，大大节约了样品和实验步骤。对于测定样品的固体同位素还可以用阶段淋洗技术代替阶段加热。应用不同浓度的酸或有机溶剂淋洗样品可以区分出不同状态存在的 Pb、Sr 同位素。

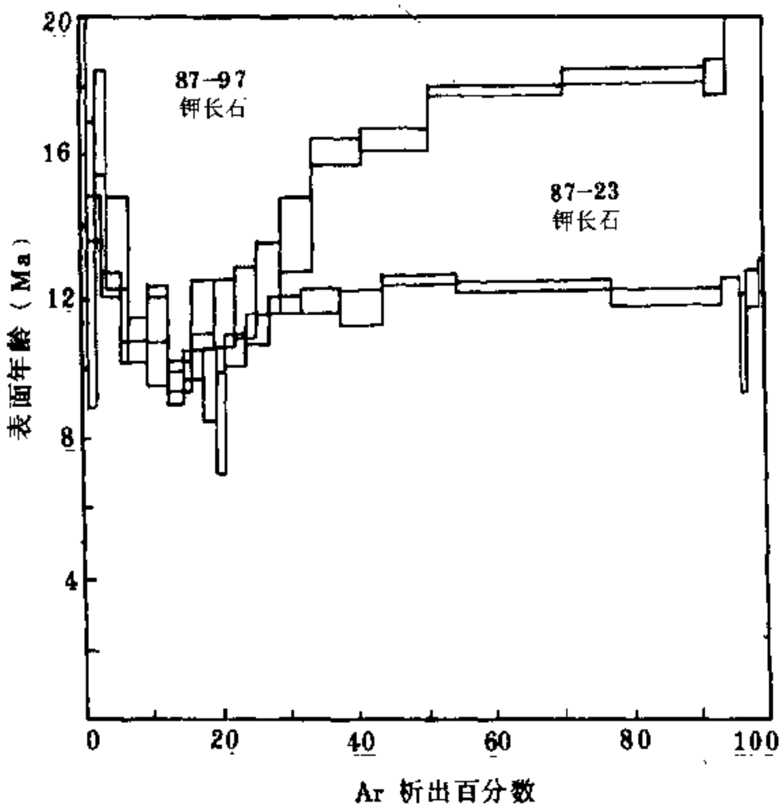


图 6.9 西藏喀拉昆仑地区喜马拉雅期花岗岩的 $^{40}Ar/^{39}Ar$ 坪年龄谱图
高温坪代表成岩年龄 18.2Ma 与 12.1Ma，
两个岩体均存在 10Ma 左右的扰动事件（作者待发表的资料）

第五节　参考系与示踪同位素表示方法

为了更清楚地比较地球上各种岩石同位素组成的差异，反映它们的成岩过程与源区性质，常需要应用与标准参考物质的相对差异来表示。并把各种同位素调整到大体相同的变化范围。应用平均地球值作为参考系可显示出成岩源区同位素或母子体比值的相对亏损与富集特征。因此参考点一般选用平均地球（即未分异地球）的现代值与原始值，或将地球看成是封闭的单阶段体系，取不同时间的单阶段演化值。确定未分异地球的现代与原始同位素比值及母子体含量是地球化学研究中一个重要的课题。有些值通过球粒陨石、玄武质球粒陨石与陨硫铁的研究已较好地确定下来了，但许多现代值不能从陨石直接获得，而要通过地球物质多途径制约研究，才能较好地确定下来。根据目前的地球化

学成果，一些重要的参考系数值列在表 6.3。

示踪同位素的相对偏差有 3 种表示方法：

1）ε_I 值：它直接反映同位素 I_m 与平均地球（I_E）的相对偏差。一般应用现代值进行比较，写为 ε_I (0)，或是当获得岩石在。t 时间的初始值，可以与 t 时的地球值作比较，写为 ε_I（t）即：

$$\varepsilon_I(0)=[(I_m^0/I_E^0)-1]\times N \tag{6.57}$$

$$\varepsilon_I(t)=[(I_m^t/I_E^t)-1]\times N \tag{6.58}$$

式中 N 为扩大的倍数，取 N 为 10 000（对于 Nd、Sr 同位素常用）或是 1 000（对于 Pb 和稳定同位素常用）以表示万分或千分偏差。以使得不同的同位素体系具有大体相同的变化范围。

2）$\Delta_{(P/D_s)}$表示方法：它反应了岩石在历史上平均的（P/D_s)$_m$ 值与平均地球（P/D_s)$_E$ 值的相对偏差。历史平均值可取整个地球年龄时间内的平均（P/D_s)$_m^T$ 则有：

$$\Delta_{(P/D_s)}^T=(I_m^0-I_E^0)/[(P/D_s)_E(e^{\lambda T}-1)]=(P/D_s)_m^T/(P/D_s)_E-1=f_{P/D_s}^T \tag{6.59}$$

如果取岩石形成以后时间 t 内的（P/D_s)$_m$ 平均，则有：

$$\Delta_{(P/D_s)}^t=(I_0{}^m-I_E^0)/[(P/D_s)_E(e^{\lambda t}-1)]=(P/D_s)_m^t/(P/D_s)_E-1=f_{P/D_s}^t \tag{6.60}$$

也可取岩石现在的直接测定值（P/D_s)$_m^0$ 地球（P/D_s)$_E^0$ 的相对偏差：

$$\Delta_{(P/D_s)}^0=(P/D_s)_m^0/(P/D_s)^E-1=f_{P/D_s}^0 \tag{6.61}$$

它们的意义可以从图 6.10 清楚的反映出来。

3）地球模式年龄比较法：在不同的同位素体系进行比较时，应用 ε 或 $\Delta_{(P/D_s)}$值都难以统一到同一个尺度上来。自然界放射成因同位素组成的变异大小受以下几个因素的控

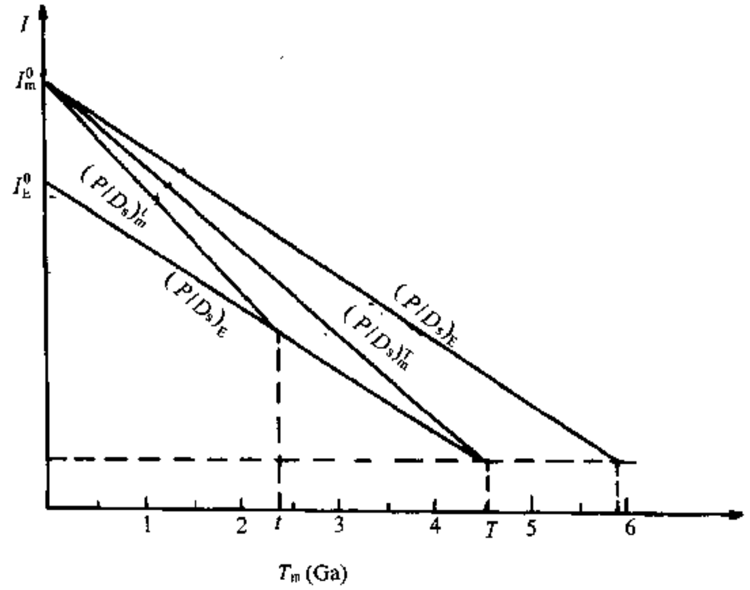


图 6.10　放射成因同位素示踪表示方法及有关参数物理意义的图解说明

I_m^0 为样品的同位素组成测定值，I_E^0 为现代地球平均值。$(P/D_s)_E$ 为地球平均母子比值，$(P/D_s)_m^T$ 为从 4.57Ga 前的平均地球同位素组成演化到 I_m^0 所要求的母子体比值，$(P/D_s)_m^t$ 为样品测定的母子体比值，t 为样品从原始地幔派生的时间

制：(1) 衰变常数的大小；(2) 地球平均母子体比值的大小；(3) 母子体的分异程度与经历的时间。如：$^{206}Pb/^{204}Pb$ 的变化由于 λ 值在 $1.5513\times10^{-9}/a$，μ_0 值在 7.9，因此变异要比 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 大得多（$\lambda_{Rb/Sr}=1.42\times10^{-9}/a$、$^{87}Sr/^{86}Sr=0.084$）。为了能在同一尺长上比较母子体在地质过程中的分异程度，可将它们都计算成单阶段地球模式年龄 T_m。

$$T_m=\frac{1}{\lambda}\cdot\ln[(I_m-I_E)/(P/D_s)+1] \tag{6.62}$$

取 T_m 与真实的地球年龄的绝对偏差 ΔT_m 进行相互比较。这样不同的同位素体系比值变成了同一时间的量纲。图 6.10 也表示了 T_m 的含义。

第六节　同位素体系的混合模式

同位素混合体系的研究是了解地球各圈层及派生岩浆的演化过程的重要示踪方法，这种方法对微量元素也同样适用，因此它在地球化学研究中得到了广泛的应用。

最简单和实用的混合体系是二元混合体系，设源 A 和源 B 岩浆发生混合，源 A 中元素 1 的同位素比值为 I_A^1，分母同位素浓度为 C_A；源 B 中这一元素 I 的同位素比值为 I_B^1，分母同位素浓度为 C_B，混合岩浆测定的元素 1 同位素比值为 I^1，分母同位素浓度为 C，则它们有以下关系：

$$I^1=I_A^1x+I_B^1(1-x) \tag{6.63}$$

$$X=C_A^1X/[C_A^1X+C_B^1(1-X)]=C_A^1X/C^1 \tag{6.64}$$

式中 x 表示混合岩浆中来自源 A 的分母同位素量占全部分母同位素的百分比。X 表示混合岩浆来自源 A 的重量百分比。解方程 (6.63) 与 (6.64) 可得：

$$I^1=(I_A^1C_A^1-I_B^1C_B^1)/(C_A^1-C_B^1)+C_A^1C_B^1(I_B^1-I_A^1)/(C_A^1-C_B^1)\cdot1/C^1 \tag{6.65}$$

因此对于两个固定的源按不同比例的混合岩浆，I 与 $1/C$ 之间存在线性相关，即：

$$I^1=K+m\cdot1/C^1 \tag{6.66}$$

式中 $K=(I_A^1C_A^1-I_B^1C_B^1)/(C_A^1-C_B^1)$

$m=C_A^1C_B^1(I_B^1-I_A^1)/(C_A^1-C_B^1)$

为常数。因此检测二元混合体系的方法是测定一系列岩石样品的 I^1 与 C^1 值，应用 I^1 对 $1/C^1$ 作图看是否存在线性相关。如腾冲火山岩主系列岩石 ε_{Nd} 与 1/Nd 作图存在着好的线性关系，表明源区的俯冲带壳幔物质混合作用（图 6.11）(Zhu，1983)[6]。对于二元混合岩浆中的两个同位素体系，对于元素 2 也可以建立 I^2 与 $1/C^2$ 的线性方程。通过推导可以得到二元混合体系的 I^1 与 I^2 之间存在以下的关系式：

$$K_1I^1+K_2I^1I^2+K_3I^2+K_4=0 \tag{6.67}$$

式中 $K_1=C_A^1C_B^2I_A^1-C_B^1C_A^2I_B^2$

$K_2=C_B^1C_A^2-C_A^1C_B^2$

$K_3=C_A^1C_B^2I_B^1-C_B^1C_A^2I_A^1$

$K_4=C_B^1C_A^2I_A^1I_B^2-C_A^1C_B^2I_B^1I_A^2$

因此对二元混合体系所测的一系列 I^1 与 I^2 同位素比值进行作图可得到一系列曲线。它们都相交于 (I_A^1, I_A^2) 和 (I_B^1, I_B^2) 两点。曲线的曲率决定于 γ 值 $(\gamma=C_A^2C_B^1/C_A^1C_B^2)$。只有当 $\gamma=1$ 时，即两个源区中两种元素的浓度比相等时，I^1 与 I^2 才成直线关系

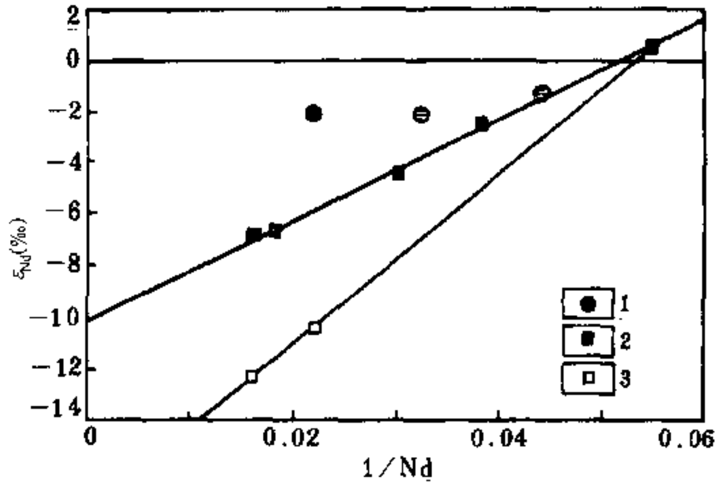


图 6.11　腾冲新生代火山岩 ε_{Nd}-1/Nd 相关作图[4]

1 高 Mg 玄武岩；2 主系列玄武岩；3 安山岩

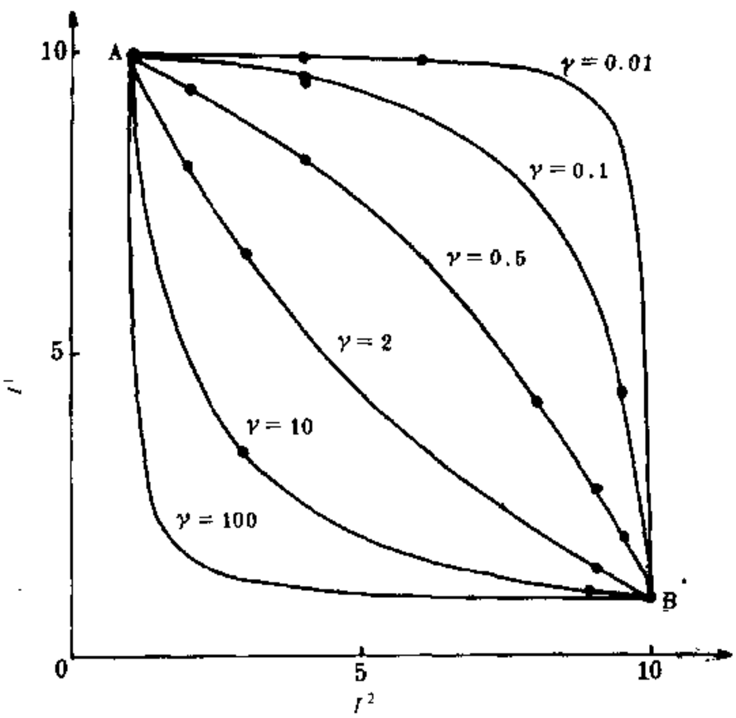


图 6.12　二元混合体系中两种同位素体系比值(I_A^1,I_A^2)和(I_B^1,I_B^2)的相关关系

同位素比值二元混合模式理论图解，A、B 为两端元点，γ 为两源区元素浓度比例系数

(见图 6.12)。在应用中可用^{87}Sr/^{86}Sr-^{143}Nd/^{144}Nd、^{87}Sr/^{86}Sr-δ^{18}O 等作图。原则上微量元素也可用于作二元混合检验，如可用 Zr/Ni-1/Ni、La/Sm-1/Sm、Zr/Sr-Nd/Sm 等等。但微量元素体系易受到部分熔融与结晶分异程度不同的影响，因此不如用同位素体系为好。典型的二元混合体系是一些岛弧与大陆边缘钙-碱性岩浆（如安第斯山）和溢流玄武岩（如哥伦比亚河地区）。它们的^{87}Sr/^{86}Sr-ε_{Nd}作图均具有明显的二元混合曲线关系。广东三水盆地第三纪火山岩的 Nd-Sr 同位素比值存在着两个二元混合趋向，趋向 1 为双曲线，表明

$\gamma>1$；趋向 2 为水平，表明 γ 很小（图 6.13）[22]。

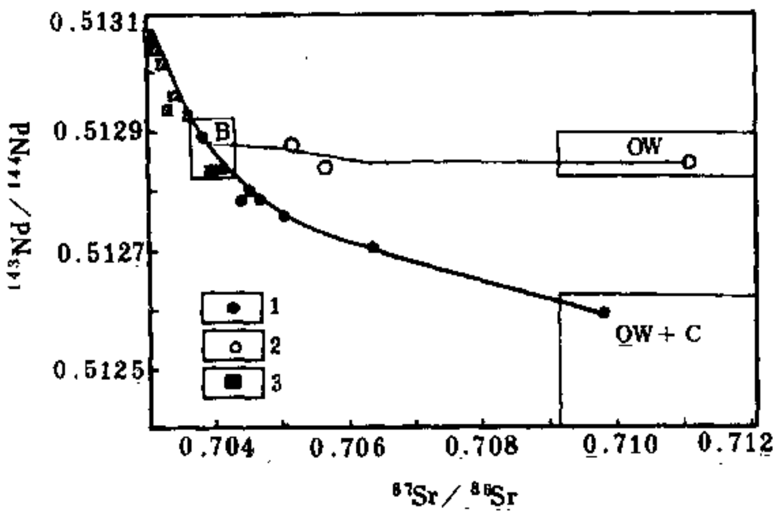


图 6.13　广东三水盆地第三纪火山岩的 Nd-Sr 同位素比值的二元混合趋向

1 三水火山岩；2 海水混染火山岩；3 雷琼玄武岩；OW 海水；

C 地壳物质；B 玄武质洋壳（Zhu，1989）[22]

第七节　部分熔融理论与同位素体系

一、平衡部分熔融

在平衡部分过程中，大离子亲石元素如 Rb、Sr、U、K、LREE 等将向岩浆液相富集。由于各个元素固/液相分配系数的差别造成了岩浆与残留体的比值产生差别。根据部分熔融理论可以用下式简单表示：元素 i 在液相中的浓度 C_i^L 为：

$$C_i^L=C_i^0/[F+(1-F)D_i] \tag{6.68}$$

在固相中的浓度为 C_i^S

$$C_i^S=C_i^0D_i/[F+(1-F)D_i] \tag{6.69}$$

式中 C_i^0 为部分熔融前的原始浓度，F 为部分熔融的百分比，D_i 为元素 i 在体系中的平均分配系数。对于岩浆液相与残留固相的母子体比值 $(P/D)_L$ 与 $(P/D)_S$ 变化为：

$$(P/D)_L=(P/D)_0\cdot[(1-F)D_d+F]/[(1-F)D_P+F] \tag{6.70}$$

$$(P/D)_S=(P/D)_0\cdot[(1-F)D_d+F]/[(1-F)D_P+F]\cdot(D_P/D_d) \tag{6.71}$$

如果我们把地壳看成是整个地球派生的岩浆，上地幔是残留相，在不同时间派生的岩浆地壳保留到现在时，它的子体同位素组成为：

$$\begin{aligned}I_L^0=I_E^T+(P/D)_0\{&[\exp(\lambda T)-\exp(\lambda t)]\\&+[(1-F)D_d+F]/[(1-F)D_P+F]\cdot[\exp(\lambda t)-1]\}\end{aligned} \tag{6.72}$$

岩浆派生以后的残留地幔保存到现在其子体同位素组成为：

$$\begin{aligned}I_S^0=I_E^T+(P/D)_0\{&[\exp(\lambda T)-\exp(\lambda t)]+[(1-F)D_d+F]/[(1-F)D_P+F]\\&\cdot(D_P/D_d)[\exp(\lambda t)-1]\}\end{aligned} \tag{6.73}$$

式中 I_E^T 为地球原始值，T 为地球年龄，$(P/D)_0$ 为原始物质母子体比值

原始未分异地球的同位素演化为：

$$I_E^0=I_E^T+(P/D)_E\cdot[\exp(\lambda T)-1] \tag{6.74}$$

不同程度部分熔融后，残留地幔和岩浆液相与原始物质的同位素偏差为：

岩浆液相：

$$\varepsilon_D^L=(I_L^0-I_E^0)/I_E^0\times 10\ 000=\{(P/D)_0\cdot(\varphi_L-1)\cdot[\exp(\lambda t)-1]\}/I_E^0\times 10\ 000 \tag{6.75}$$

式中

$$\begin{aligned}\varphi_L-1&=[(1-F)D_d+F]/[(1-F)D_P+F]-1\\&=[(P/D)_L-(P/D)_0]/(P/D)_0\\&=f^L_{(P/D)}\end{aligned} \tag{6.76}$$

对于 Nd 和 Sr 同位素来说：

$$\varepsilon_{Nd}^L=3776\cdot f^L_{(Sm/Nd)}\cdot[\exp(\lambda_{Sm}t)-1]=24.7\cdot f^L_{(Sm/Nd)}\cdot t \tag{6.77}$$

$$\varepsilon_{Sr}^L=1191\cdot f^L_{(Rb/Sr)}\cdot[\exp(\lambda_{Rb}t)-1]=16.5\cdot f^L_{(Rb/Sr)}\cdot t \tag{6.78}$$

同理，对于残留地幔来说：

$$\varepsilon_D^S=\{f^S_{(P/D)}\cdot(P/D)_0\cdot[\exp(\lambda t)-1]/I_E^0\}\times 10\ 000 \tag{6.79}$$

式中 $f^S_{(P/D)}=[(P/D)_s-(P/D)_0]/(P/D)_0$

$=\varphi_L\cdot D_P/D_D-1$

$$\varepsilon_{Nd}^S=24.7\cdot f^S_{(Sm/Nd)}\cdot t \tag{6.80}$$

$$\varepsilon_{Sr}^S=16.5\cdot f^S_{(Rb/Sr)}\cdot t \tag{6.81}$$

残留地幔与岩浆液相 Nd、Sr 同位素的关系可以有：

$$\varepsilon_{Nd}^S=3.17R_f^S\cdot\{[\exp(\lambda_{Sm}t)-1]/[\exp(\lambda_{Rb}t)-1]\}\cdot\varepsilon_{Sr}^S\cong 1.5\cdot R_f^S\cdot\varepsilon_{Sr}^S \tag{6.82}$$

其中，

$$R_f^s=f^s_{(Sm/Nd)}/f^s_{(Rb/Sr)} \tag{6.83}$$

同理有：

$$\varepsilon_{Nd}^L=3.17R_f^L\cdot\{[\exp(\lambda_{Sm}t)-1]/[\exp(\lambda_{Rb}t)-1]\}\cdot\varepsilon_{Sr}^L\cong 1.5\cdot R_f^L\cdot\varepsilon_{Sr}^L \tag{6.84}$$

式中 $R_f^L=f^L_{(Sm/Nd)}/f^L_{(Rb/Sr)}$

根据大洋地区各种玄武岩的 Nd-Sr 反相关关系，已求得 $R_f^s=0.25$。只有在低程度部分熔融时（$F=0.001$），观察值才与理论值相一致，但 $F=0.001$ 时，$F_{(P/D)}$值太小。从公式计算可知，即使 t 为地球年龄也不能达到所观察到的最高 ε_{Nd}和 ε_{Sr}值（+11 与 −30)因此平衡部分熔融理论只能说明 Nd-Sr 同位素反相关的趋势，而不能使理论值和实际完全相符。这是由于把整个地壳看成是地幔的一次性平衡部分熔融产物是不合理的。实际上地壳是不断地多次低程度部分熔融的产物。由于平衡部分熔融只影响岩浆的化学成分而不改变同位素组成，因此根据同位素比值对化学组分（或组分比值）作图的水平趋向可以用来判断岩浆是否来自不同程度部份熔融。

二、分异部分熔融

地幔每次提取小比例部分熔融岩浆（df）与残留地幔平衡，然后即被移走。这种情况

近于分异部分熔融。分异部分熔融的公式可表达为：

$$C_i^L=(C_i^0/D_i)\cdot(1-F)^{\left(\frac{1}{D_i}-1\right)} \tag{6.85}$$

$$C_i^S=C_i^0\cdot(1-F)^{\left(\frac{1}{D_i}-1\right)} \tag{6.86}$$

对于 Rb-Sr 与 Sm-Nd 体系，根据与平衡部分熔融同理的关系式，可以得到：

$$R_f^S=[(1-F)^{Z_1}-1]/[(1-F)^{Z_2}-1] \tag{6.87}$$

$$R_f^L=\{(D_{Nd}/D_{Sm})[(1-F)^{Z_1}-1]\}/\{(D_{Sr}/D_{Rb})[(1-F)^{Z_2}-1]\} \tag{6.88}$$

式中 $Z_1=1/D_{Sm}-1/D_{Nd}$，$Z_2=1/D_{Rb}-1/D_{Nd}$。当 F 很小时，$R_f=Z_1/Z_2=-0.22$，这与实际观察值也是基本相一致的。在 $F=0.003$ 时，$f^S_{(Sm/Nd)}=0.11$，$f^S_{(Rb/Sr)}=-0.39$，R_S 为 -0.28，从（6.87、6.88）式可以计算出 ε^S_{Sr} 与 ε^S_{Nd} 值也近于观察值，图 6.14 为平衡部分熔融与分异部分熔融不同 F 值对 $f_{Sm/Nd}$ 与 $f_{Rb/Sr}$ 影响的差别。

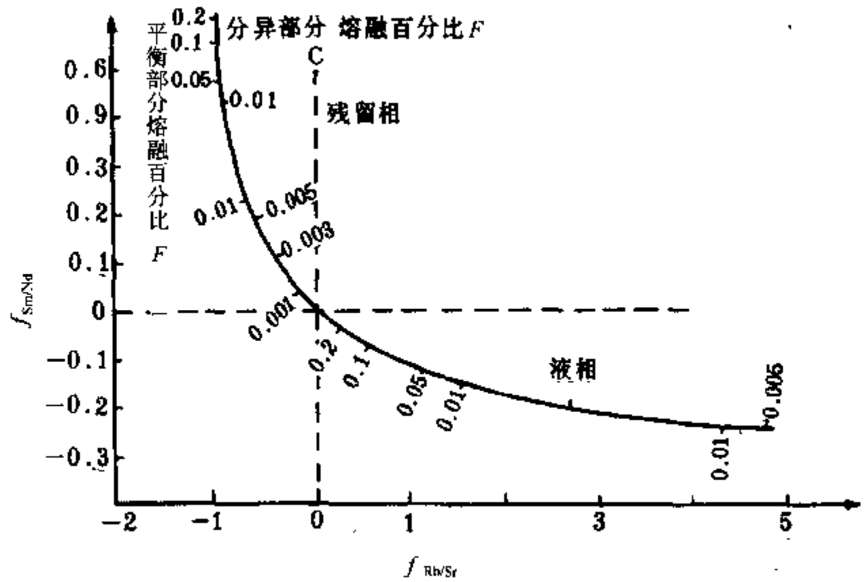


图 6.14 平衡部分熔融与分异部分熔融不同百分比时 $f_{Sm/Nd}$ 与 $f_{Rb/Sr}$ 的变化曲线

第八节 结晶分异同化混染模式

当岩浆侵入到围岩中时，岩浆由于冷却而不断地结晶分异同时在岩浆完全结晶之前也将不断地同化围岩物质。因此岩浆中的微量元素与同位素比值将随时间不断改变。不同时间结晶的岩石也将具有不同的微量元素含量和同位素组成。为了建立这一过程的微分方程，设以下的变量与参数为：

C_a 某元素或同位素在围岩中的浓度；

C_m 某元素或同位素在岩浆中的浓度；

$\overline{m_a}$ 单位时间内岩浆同化围岩的质量；

$\overline{m_c}$ 单位时间内岩浆结晶分异的质量；

μ 某元素或同位素在岩浆中的总质量；

M_s 同化围岩的总质量；

M_m 岩浆的总质量；

I_m 某元素在岩浆中的同位素比值（以 C_m 作为分母同位素）；

I_a 某元素在围岩中的同位素比值（以 C_a 作为分母同位素）；

D 某元素固/液相分配系数。

根据物理意义可以有以下三个微分方程关系：

$$\frac{dM_m}{dt}=\overline{m_a}-\overline{m_c} \tag{6.89}$$

$$\frac{d\mu}{dt}=\frac{dM_mC_m}{dt}=C_m\cdot\frac{dM_m}{dt}+M_m\frac{dC_m}{dt} \tag{6.90}$$

$$\frac{d\mu}{dt}=\overline{m_a}\cdot C_a-\overline{m_c}\cdot D\cdot C_m \tag{6.91}$$

三式合并得：

$$\frac{dC_m}{dt}=\frac{\overline{m_a}}{M_m}\cdot(C_a-C_m)-\frac{\overline{m_c}}{M_m}\cdot(D-1)\cdot C_m \tag{6.92}$$

情况 1：当单位时间内结晶分异与同化混染相等时，即$\overline{m_a}=\overline{m_c}$，$M_m$ 为常数，这时有：

$$\frac{dC_m}{dt}=\frac{\overline{m_a}}{M_m}(C_a-D\cdot C_m) \tag{6.93}$$

$$\frac{dC_m}{dM_a}=\frac{D}{M_m}(C_a/D-C_m) \tag{6.94}$$

取初始条件：当 $M_a=0$（即没有同化混染任何围岩质量前时），$C_m=C_m^0$（为岩浆开始时某元素或同位素的浓度），则有方程解：

$$C_m=(C_a/D)\cdot[1-\exp(-DM_a/M_m)]+C_m^0\cdot\exp(-DM_a/M_m) \tag{6.95}$$

该解表明随着同化围岩质量 M_a 的增加，岩浆元素的浓度将从 C_m^0 变为 C_a/D。

同位素比值关系：

$$(I_m-I_m^0)/(I_a-I_m^0)=[(C_a/(C_mD)]\cdot[1-\exp(-DM_a/M_m)] \tag{6.96}$$

式中 I_m^0 为岩浆开始结晶时的同位素比值。

情况 2：当结晶速度与混染速度之比为常数量，即$\frac{\overline{m_a}}{\overline{m_c}}=r$，则 $M_m=M_a-M_c=M_c(r-1)$，将这一关系式代入（6.98）式，得：

$$\frac{dC_m}{dt}=\frac{\overline{m_m}}{M_m(r-1)}\cdot[rC_a-(D+r-1)\cdot C_m] \tag{6.97}$$

令 $Z=(D+r-1)/(r-1)$，$\eta=r/(r-1)\cdot(1/Z)$，则可得：

$$\frac{dC_m}{dM_m}=\frac{Z}{M_m}(\eta C_a-C_m) \tag{6.98}$$

取初始条件 $M_m=M_m^0$ 时，$C_m=C_m^0$，则可得微分方程解为：

$$C_m=\eta\cdot C_a\cdot(1-F^{-Z})+C_m^0F^{-Z} \tag{6.99}$$

式中 $F=M_m/M_m^0$

体系中的同位素变化可表达为：

$$I_m=\frac{\eta C_a(1-F^{-Z})I_a+C_m^0F^{-Z}I_m^0}{\eta C_a(1-F^{-Z})+C_mF^{-Z}}=\frac{C_m^0I_m^0-\eta C_aI_a}{C_m^0-\eta C_a}+\frac{\eta C_aC_m^0(I_a-I_m^0)}{C_m(C_m^0-\eta C_a)} \tag{6.100}$$

结晶分异同化混染模式与简单的混合模式相比，它们具有相同的 I_m-$1/C_m$ 之间线性关系，具有相同的起始端（I_m^0，I/C_m^0），但结晶分异同化混染模式终端在（I_a，$1/\eta C_a$）。当 $r\approx\infty$ 时，两个模式的相关线相一致，结晶分异同化混染模式在 $D>1$ 时相关线斜率减小，$D<1$ 时斜率增加（见图 6.15）。对于两个同位素体系的示踪与简单混合模式相比，它具有复杂的曲线方程，不同的 I、D、C_a 与 C_0 值具有不同的形态与终端。图 6.16 为该模式两种同位素比值关系的典型理论演化曲线。在花岗岩的 Sr-O 同位素体系中常可见到这种曲线关系（Depaolo，1981）[10]。

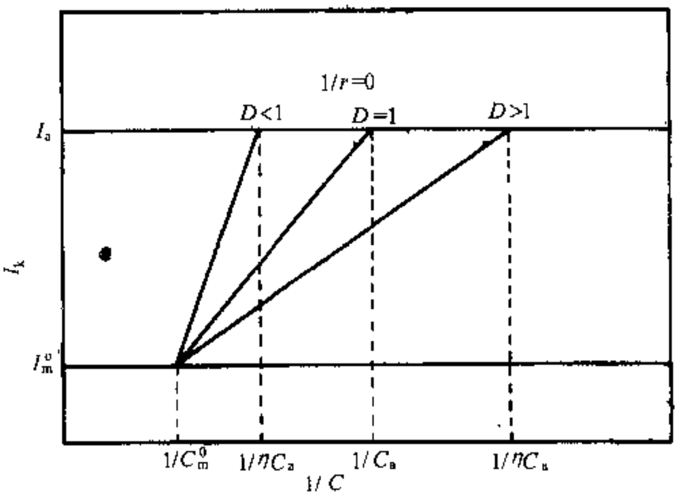


图 6.15　结晶分异同化混染岩石的 I_m-$1/C_m$ 相关性与简单二元混合模式比较
结晶分异同化混染模式的同位素比值（I）与浓度倒数（$1/C$）的关系图解

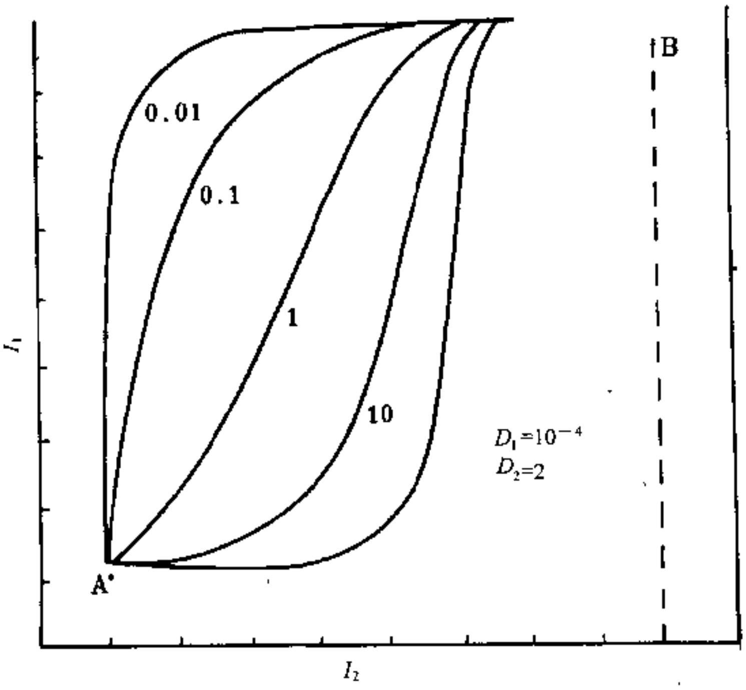


图 6.16　结晶分异同化混染岩石的两种同位素比值相关曲线

第九节　壳幔体系同位素演化模式

壳幔体系的演化过程，主要是通过地幔提起岩浆形成地壳，地壳物质通过风化剥蚀沉积到海洋板块上，然后通过俯冲将沉积物带回地幔来完成。如此反复进行的过程，将引起壳幔体系的放射成因同位素组成的不断改变。

一、体系的划分

最简单的划分是将体系分成未亏损地幔、亏损地幔和地壳。再循环主要在亏损地幔和地壳之间进行。未亏损地幔将不改变，只作为比较参考体系（见图 6.17a）。

再进一步的划分可将体系分成未亏损地幔、略亏损地幔、严重亏损地幔和地壳，未亏损地幔通过提取地幔交代流体向上地幔移动，使之形成略亏损地幔。上地幔提取岩浆形成地壳物质，使之成为严重亏损地幔。地壳物质再不断返回到严重亏损上地幔，同时也返回到下地幔（见图 6.17a）。

也有些模式将地壳分成上、下地壳，再循环通过造山带来完成。地幔提取岩浆再加上、下地壳剥蚀来的物质形成造山带，造山带再将所有的物质分配回上、下地壳与上地幔（图 6.17c）。

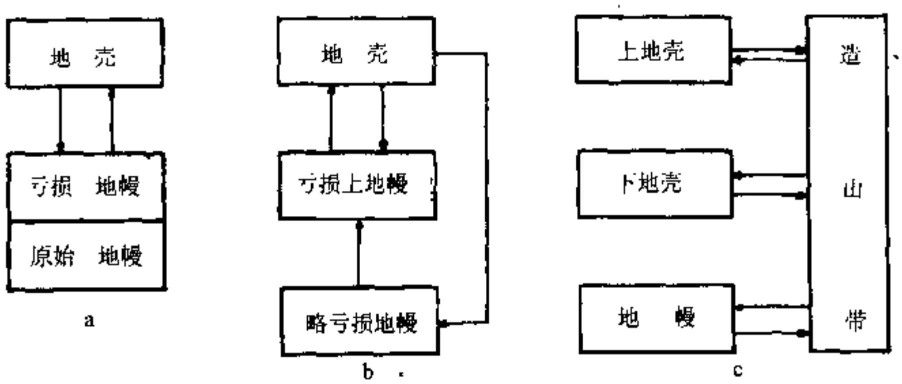


图 6.17　壳幔多层次体系再循环物质交换框图

a 壳幔二体系再循环；b 上、下地幔与地壳三体系再循环；

c 上、下地壳、地幔与造山带四体系再循环

同时，在一个体系内部也不是均匀的。我们至少将它分成三部分：1. 一直在进行壳幔循环的均一体系；2. 在某一时间停止再循环封存下来的残留体系；3. 再循环带入的其它体系物质被保留下来。

二、质量平衡（budget）方程

这一方程是建立在考虑总的体系是封闭体系的基础上的，即各体系的总质量，各元素或各同位素的总质量要保持平衡。这是建立壳幔体系再循环的前提，同时这一方程可

以建立各体系质量比与元素同位素浓度和比值之间的关系。因此如果知道了一个体系的元素、同位素浓度变化方程就可以通过质量平衡方程直接计算另一个体系的变化。

如果考虑简单的亏损地幔-地壳体系，设在任一时间亏损地幔与地壳的质量为$M_m(t)$与$M_c(t)$,它们的同位素比值为$\varepsilon_D^m(t)$与$\varepsilon_D^c(t)$,母子体比值为$f^m(t)$与$f^c(t)$,分母同位素的浓度为C_{Ds}^m和C_{Ds}^c,分母同位素量为N_{Ds}^m与N_{Ds}^c,x为地壳中同位素量占总量的比例,这时有以下关系：

$$\varepsilon_D^c(t)\cdot x+\varepsilon_D^m(t)\cdot(1-x)=0$$
$$f^c(t)\cdot x+f^m(t)\cdot(1-x)=0 \tag{6.101}$$

等于零表示为原始地幔值（注意，这里ε、f表示的是原始地幔的相对偏差值）。因此有：

$$\frac{\varepsilon_D^m(t)}{\varepsilon_D^c(t)}=-\frac{f^m(t)}{f^c(t)}=-\frac{x}{1-x}=-\frac{N_{Ds}^c(t)}{N_{Ds}^m(t)}=-\frac{M_c(t)C_{Ds}^c(t)}{M_m(t)C_{Ds}^m(t)} \tag{6.102}$$

从式（102）还可得：

$$\frac{M_c(t)}{M_c(t)+M_m(t)}=\frac{M_c(t)}{M_m(0)}=\frac{f^m(t)C_{Ds}^m(0)}{[f^m(t)-f^c(t)]C_{Ds}^c(t)} \tag{6.103}$$

式中$M_m(0)$表示体系演化开始时的地幔质量,$C_{Ds}^m(0)$表示原始地幔的分母同位素浓度。因此有$M_m(0)C_{Ds}^m(0)=M_c(t)C_{Ds}^c(t)+M_m(t)C_{Ds}^m(t)$。

如果将地幔分成亏损上地幔（角标U）与略亏损下地幔（角标L），它们的相应地变量分别ε_D^U、ε_D^L、f^U、f^L、N_{Ds}^U、N_{Ds}^L、M^U、M^L、C_{Ds}^U和C_{Ds}^L，这时有平衡方程：

$$\varepsilon_D^U(t)\cdot x+\varepsilon_D^L(t)\cdot(1-x)=\varepsilon_D^m(t) \tag{6.104}$$

$$f^U(t)\cdot x+f^L(t)\cdot(1-x)=f^m(t) \tag{6.105}$$

因此可得：

$$R_{L/U}=\frac{f^m(t)-f^L(t)}{f^m(t)-f^U(t)}=-\left(\frac{N_{Ds}^U}{N_{Ds}^L}\right)=\frac{M_m(t)C_{Ds}^m(t)-M_L(t)C_{Ds}^L(t)}{M_L(t)C_{Ds}^L(t)} \tag{6.106}$$

$$\frac{M_m(t)}{M_L(t)}=(1-R_{L/U})\frac{C_{Ds}^L(t)}{C_{Ds}^m(t)} \tag{6.107}$$

三、质量流方程

用于描述各体系质量随时间变化的方程有以下几种情况：

对于地壳地幔两体系来说,我们设$\overline{m_c^m(t)}$为单位时间地壳到地幔的质量流,$\overline{m_m^c(t)}$为地幔到地壳的质量流，则$M_c(t)$随时间的变化有：

$$\frac{dM_c(t)}{dt}=\overline{m_m^c(t)}-\overline{m_c^m(t)} \tag{108}$$

当各体系质量不随时间而改变时，上式等于零。当考虑体系的质量是随时间变化时，如地壳的质量不断增长，地幔的质量不断减小，Jacobsen 与 Wasserburg 进行以下的方程变换[16]，即在方程（6.108）中（$dM_c(t)/dt$）$\neq 0$时，可以表示出以下形式的解：

$$\frac{dM_c(t)}{dt}=M_m(t)[\overline{m_m^c(t)}/M_m(t)]-M_c(t)[\overline{m_c^m(t)/M_c(t)}]=M_m(t)\psi(t)-M_c(t)\varphi(t) \tag{6.109}$$

式中 $\psi(t)=m_{m}^{c}(t)/M_{m}(t)$，$\varphi(t)=\overline{m_{c}^{m}(t)}/M_{c}(t)$ 为质量交换率函数。并令 $\Psi(t)=\int_{0}^{t}\psi(\xi)\mathrm{d}\xi,\Phi(t)=\int_{0}^{t}\varphi(\xi)\mathrm{d}\xi$，则方程可求得解：

$$M_{c}(t)=M_{m}(0)\exp[-\Psi(t)-\Phi(t)]\int_{0}^{t}\varphi(\xi)[\Psi(\xi)+\Phi(\xi)]\mathrm{d}\xi \tag{6.110}$$

由于地壳随时间增长，因此地壳是由不同年龄的块体累积起来。S. B. Jacobsen 等人[16]引进了平均地壳年龄的概念，将它定义为不同年龄块体质量的加权平均。即有：

$$\overline{t_{c}}=\int_{0}^{\tau}\frac{M_{c}(\xi)\exp[\Phi(\xi)]}{M_{c}(\tau)\exp[\Psi(\tau)]}\mathrm{d}\xi \tag{6.111}$$

四、物质流方程

对于变质量体系，S. B. Jacobsen 与 G. J. Wasserburg 建立了以下的物质流方程体系[16]：在地壳地幔两体系中，设 J_{im}^{m}为地幔到地壳某元素或同位素 i 的质量流，J_{ic}^{m}为地壳到地幔某元素或同位素的质量流，i 为 Ds（分母稳定同位素）、P（母体同位素）、D（子体同位素）。W_{D}、W_{P} 为地幔提取岩浆过程中子体元素与母体元素浓度的富集倍数，g_{D}、g_{P} 为地壳物质返回地幔时子体与母体同位素的浓度变化倍数。这时地幔子体分母稳定同位素、母体同位素和子体同位素在地幔中的丰度 $N_{Ds}^{m}(t)$、$N_{P}^{m}(t)$ 和 $N_{D}^{m}(t)$ 有以下微分方程：

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}N_{Ds}^{m}(t)}{\mathrm{d}t}&=J_{Dsc}^{m}(t)-J_{Dsm}^{c}(t)=g_{D}C_{Ds}^{c}(t)\overline{m_{c}^{m}}-W_{D}C_{Ds}^{m}(t)\overline{m_{m}^{c}}\\&=N_{Ds}^{c}(t)[g_{D}m_{c}^{m}/M_{c}(t)]-N_{Ds}^{m}(t)[W_{D}\overline{m_{c}^{m}}/M_{m}(t)]\end{aligned} \tag{6.112}$$

令 $\varphi_{Ds}(t)=g_{D}\varphi(t),\psi_{Ds}(t)=W_{D}\psi(t)$，即可得到与(6.110)式同样形式的解(应用 $N_{Ds}^{m}(0)=N_{Ds}^{c}(t)+N_{Ds}^{m}(t)$这一关系式)。

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}N_{P}^{m}(t)}{\mathrm{d}t}&=J_{Pc}^{m}(t)-J_{Pm}^{c}(t)-\lambda N_{P}^{m}(t)=N_{P}^{c}(t)\frac{g_{P}\overline{m_{c}^{m}}}{M_{c}(t)}-N_{P}^{m}(t)\frac{W_{P}\overline{m_{c}^{m}}}{M_{m}(t)}-\lambda N_{P}^{m}(t)\\&=N_{P}^{c}\varphi_{P}(t)-N_{P}^{m}\psi_{P}(t)\end{aligned} \tag{6.113}$$

式中 $\varphi_{P}(t)=g_{P}\varphi(t),\psi_{P}(t)=\psi_{P}(t)+\lambda$，也可以有(6.115)式相同形式的解。

$$\frac{\mathrm{d}N_{D}^{m}(t)}{\mathrm{d}t}=J_{Dc}^{m}(t)-J_{Dm}^{c}(t)+\lambda N_{P}^{m}(t)=N_{D}^{c}(t)\frac{g_{D}\overline{m_{c}^{m}}}{M_{c}(t)}-N_{D}^{m}\frac{W_{D}\overline{m_{c}^{m}}}{M_{m}(t)}+\lambda N_{P}^{m}(t) \tag{6.114}$$

将（6.113）获得的解代入（6.114），就可得 $N_{D}^{m}(t)$ 的解。

如果我们只考虑物质流，即元素与同位素迁移，这时可以认为质量流是恒定的。因此可以假设地壳的质量体系从古至今大体保持和现在相等。它的变化只是物质组分的变化，即由一个基性的地壳逐渐演化成一个酸性的地壳，为此作者建立了一系列的方程组[20,23]。当质量流恒定时，可设$\overline{m_{m}^{c}}=\overline{m_{c}^{m}}=R(t)$。如对于图 6.17 所示的三体系，用（1）代表上地壳；（2）代表下地壳；（3）代表地幔，我们可以建立以下的方程组：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\begin{bmatrix}C_{i1}\\C_{i2}\\C_{i3}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}R_{31}(t)a_{i3} & R_{21}(t)a_{i2} & \lambda_{i}-R_{13}(t)\\R_{32}(t)a_{i3}/K_{2} & \lambda_{i}-R_{21}(t)a_{i2}-R_{23}(t) & 0\\\lambda_{i}-R_{31}(t)a_{i3}-R_{23}(t)a_{i3} & R_{23}(t)/K_{3} & R_{13}(t)/K_{3}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}C_{i3}\\C_{i2}\\C_{i1}\end{bmatrix} \tag{6.115}$$

式中 i=1，2，3（表示衰变体系的母体、子体同位素和子体元素中的稳定同位素）；$\lambda_1 = -\lambda_2$，$\lambda_3 = 0$（表示衰变常数）；K_2、K_3 和 K_4 为体系 2、3、4 与体系 1 的质量比；C_{ij}为 i 同位素在体系 j 中的浓度；a_{ij}为从体系 j 中提取岩浆时 i 同位素的富集因子；R_{jk}为从体系 j 到 k 的循环速率函数。

关于这一类方程（6.115）的计算涉及到 a_{ij}、K_j 与 R_{jk}等参数的选择，计算结果表明三体系再循环与大陆地幔的 Pb-Sr 同位素相关很吻合，而四体系再循环适合于解释大洋地幔 Pb-Sr 同位素相关。

五、Zartman 的铅构造模式

这一模式构思上略不同于上述模式，如图 6.17 所示。它分成上地壳、下地壳、地幔三个体系。壳幔再循环通过造山带中间过程来完成。在计算中也不采用微分方程形式，而是通过一个一个造山带过程进行分步计算，因此更易理解其物理意义。

基本假设与参数选择如下：

a）将地壳演化分成 11 个造山旋回（时间单位为 Ga）：

旋回 j	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
时间（Ga）	4	3.6	3.2	2.8	2.4	2.0	1.6	1.2	0.8	0.4	0

b）地幔在这些时间分别贡献自身质量的 $R(j)$ 倍进入造山带，其值分别为：

$R(j)$ 是 1/64　1/32　1/16　1/16　1/32　1/32　1/32　1/64　1/64　1/64　1/64

c）上地壳每次贡献自身质量的 0.37 倍进入造山带、下地壳每次贡献自身质量的 0.1 倍进入造山带。

d）地幔通过部分熔融提供造山带物质时，U、Th、Pb 的浓度均增加 4 倍。

e）造山带形成后即分解，分别贡献形成新的上地壳与下地壳，各为 2.6×10^{24}g，其余物质返回地幔。U、Th、Pb 的浓度按以下所列数据来分配：

元素（E）	地幔（X^E_{M}）	下地壳（X^E_{LC}）	上地壳（X^E_{UC}）
Pb	0.036	0.222	0.742
U	0.024	0.124	0.852
Th	0.02	0.194	0.786

f）初始条件：地幔质量8×10^{26}g；元素丰度^{204}Pb3.7×10^{16}mol，^{238}U3.44×10^{17}mol，^{232}Th 1.31×10^{-8}mol，Pb 同位素组成：$\alpha=10.32$；$\beta=12.12$；$\gamma=30.56$。

根据计算的 Zartman 铅构造模式地幔，上地壳，下地壳与造山带同位素演化曲线见图 6.18 所示（1981）[19]。

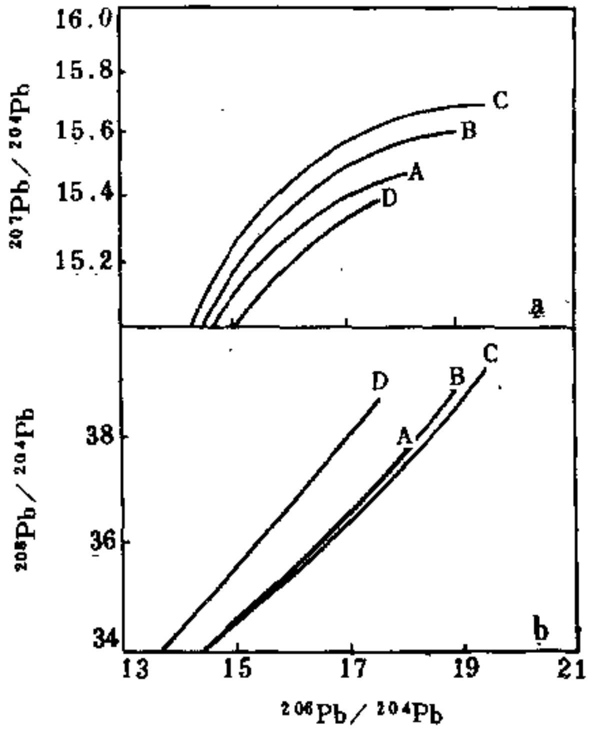


图 6.18 Zartman 铅构造模式中地幔、上地壳、下地壳与造山带的 Pb 同位素演化曲线

a $^{207}Pb/^{204}Pb$-$^{206}Pb/^{204}Pb$ 相关；b $^{208}Pb/^{204}Pb$-$^{206}Pb/^{204}Pb$ 相关

第十节 同位素体系多维空间拓扑结构研究

由于不同的同位素体系可以对地质演化过程提供不同的制约，故多元素同位素体系在地质与地球化学研究中已开始广泛应用。然而当人们在讨论问题时又常常局限于二维同位素空间中，如应用$^{143}Nd/^{144}Nd$-$^{87}Sr/^{86}Sr$、$^{87}Sr/^{86}Sr$-$^{206}Pb/^{204}Pb$ 与$^{207}Pb/^{204}Pb$-$^{206}Pb/^{204}Pb$等等的图解。在应用这些平面图解释地质过程时又常常出现相互矛盾的现象。如在 Nd-Sr 图解上表现的二元混合关系，在 Sr-Pb 图解上可能不存在这些关系。有时在某平面图解上表现为端元的样品，在另一平面图解上恰并不是端元，而是位于数据群的中间。两个独立的二元混合线性趋向（A-B 与 C-D）在不同的图解上可以表现出不同的共端元（共 A、C 或 B、D，也可以是 B、C 或 A、D）。又如在三维同位素空间中，若有两个相互平行且与三个坐标都相交的数据分布面（如 $x+y+z=1$ 与 $x+y+z=2$）在不同的二维平面上投影都不能相互区别开。当进入三维以上空间时，这些复杂的关系更难于进行说明。因此必须从多维同位素坐标空间去分析数据点的关系，点集图像的几何结构与拓扑性质，并寻找最能反应数据点相互关系的最佳投影面，如数据图像是直线、曲线、平面、曲面、超曲面、超球面或多面体等等；数据分布是呈高斯分布或均匀分布还是分离成若干子集等等。又如在 n 维同位素体系空间中取任一 m（$m\leqslant n$）维同位素子空间作图，在进行这些变换时，图像的拓扑性质有没有改变等等。只有将这些问题搞得比较清楚以后，才能得到正确的地球化学结论。由于只是在最近几年中，人们才开始看到这个问题的重要性和开始进行研究，因此到目前为止还没有比较成熟的方法。现将一些分析方法简单介绍如

下：

一、建立多维同位素空间数据矩阵

当我们分析了 m 个样品 n 个同位素（R）后，得到 $m\times n$ 个数据，将这些数据排成以下的数据矩阵（D）：

$$
\begin{array}{cccccc}
 & S_1 & S_2 & \cdots & S_m \\
R_1 & X_{11} & X_{12} & \cdots & S_{1m} \\
R_2 & X_{21} & X_{22} & \cdots & S_{2m} \\
\vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
R_n & X_{n1} & X_{n2} & \cdots & X_{nm}
\end{array}
$$

在 n 维同位素空间中，任一样品点 j 的位置将由 n 个同位素比值数据（X_{1j}，X_{2j}，… X_{nj}）所确定，也可以表示为原点到数据点的矢量$\overline{S_j}$，矢量的长度为 $d_j=\sqrt{\sum X_{ij}^2}$。如有另一个数据点 k（X_{1k}，X_{2k}，…X_{nk}）的矢量$\vec{S_k}$长度为 d_k，则这两点的距离 $d_{jk}=\sqrt{\sum(X_{ij}-X_{ik})^2}$。这两个矢量的幅角 α 由 $\cos\alpha=\frac{d_j^2+d_k^2-d_{jk}^2}{2d_jd_k}$关系所确定，因此这样的多维空间具有欧氏性质。

二、数据集合的惯量矩阵分析法

首先求出样品每一个同位素的平均值$\overline{X_i}$，则可以得各个样品每个同位素与平均值的偏差 $\delta X_{ij}=X_{ij}-\overline{X_i}$。这些数据集合构成偏差矩阵。它的转换矩阵表示为 δD^T。这样我们可以得到一个如下的 $n\times n$ 阶惯量矩阵：

$$
[\Delta_1]=\left[\frac{1}{m-1}\right][\delta D][\delta D^T]=\begin{bmatrix}\lambda_{11} & \lambda_{12} & \cdots & \lambda_{1n}\\ \lambda_{21} & \lambda_{22} & \cdots & \lambda_{2n}\\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots\\ \lambda_{n1} & \lambda_{n2} & \cdots & \lambda_{nn}\end{bmatrix} \tag{6.116}
$$

惯量矩阵的元素代表了惯量椭球方程的系数。矩阵的特征值为 $\lambda_{ii}=\sum\delta X_{ij}^2$，椭球方程的半轴长则为 $a_i=[(n+1)\lambda_{ii}]^{1/2}$。每个半轴方向的矢量为$\overline{V_i}$。Allegre 等人认为椭球的展布方向就代表了数据集合的展布方向，惯量椭球的形状代表了数据集合的一级近似。半轴 a_i 最大值 a_1 的方向代表主轴方向$\overline{V_1}$，它的次级长轴 a_2 的方向为$\overline{V_2}$。粗略地说，数据主要在$\overline{V_1}\cdot\overline{V_2}$平面展布，为表示数据关系的最佳投影面。为了考察数据与最佳投影面的离差情况，也可选择第三长半轴 a_3 的矢量方向 $\overline{V}_3$，将数据在$\overline{V_1}\cdot\overline{V_2}$与$\overline{V_2}\cdot\overline{V_3}$平面上投影。

由于各种同位素体系的放射性衰变常数，地球化学过程中母子体分异能力是不同的，因此不同同位素比值的差异是很悬殊的。如岩石中Nd同位素的差异在0.01左右，而$^{206}Pb/^{204}Pb$差异可达 4 左右。因此在进行惯量椭球分析前必须把数据调整到同样大小变化范围。即对不同的数据乘上不同的系数（见 6.5 节说明）。Allegre 等人把经过调整后的 Sr-

Nd-Pb 数据在五维同位素空间进行分析，得到了海洋玄武岩的最佳投影图（见图 6.19）（Allegre，C. J.，et al.，1987）[7]。

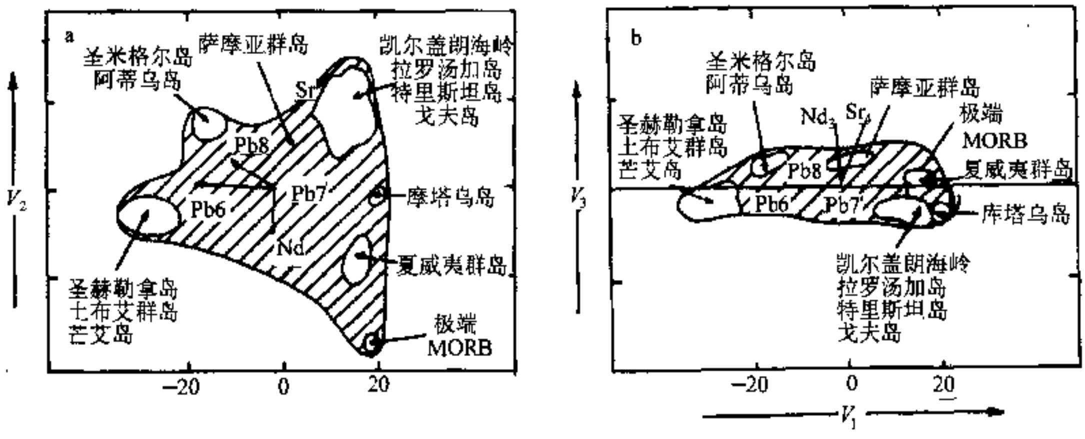


图 6.19 大洋玄武岩同位素数据在 Sr-Nd-Pb 五维同位素空间拓扑投影图解

a V_2-V_1 空间平面；b V_3-V_1 空间平面（Allegre 1987）[7]

但是只根据数据特征值来确定投影面，则这个面仍然落在两种同位素的面上，因此图象性质与直接应用这两个同位素的二维平面没有明显的区别。如 Allegre 的图与 Pb-Sr 同位素图解就没有明显的差别。

三、最大展布平面投影

根据前面惯量矩阵分析，若已知 a_1、a_2、a_3 轴，则根据矩阵中的其它元可以求出数据在$\overline{V_1}$、$\overline{V_2}$、$\overline{V_3}$空间中的回归平面。设回归平面为：

$$X_1=b_1X_2+b_2X_3+a \tag{6.117}$$

式中 b_1 与 b_2 是惯量矩阵元有关的量：

$$\begin{aligned} b_1&=(\lambda_{12}\lambda_{33}-\lambda_{13}\lambda_{23})/(\lambda_{22}\lambda_{33}-\lambda_{23}^2) \\ b_2&=(\lambda_{12}\lambda_{33}-\lambda_{13}\lambda_{22})/(\lambda_{23}^2-\lambda_{22}-\lambda_{33}) \\ a&=\overline{X_1}-b_1\overline{X_2}-b_2\overline{X_3} \end{aligned} \tag{6.118}$$

将数据投影在这一回归平面上，可以使数据群具有更好的分辨率，更能说明地球化学过程的规律。图 6.20 为中国大陆矿石 Pb 的 $\Delta\alpha$、$\Delta\beta$ 与 $\Delta\gamma$ 值投影到 $\Delta\gamma=a+b_1\Delta\alpha+b_2\Delta\beta$ 的回归平面上（其中 $a=0$，$b_1=2.0367$，$b_2=-6.143$），取坐标 y 轴方向为$\overline{V_1}$（$\Delta\alpha$，0，$b_1\Delta\alpha$），x 轴矢量$\overline{V_2}$为该平面上垂直于$\overline{V_1}$的方向。数据点的投影值为：

$$V_1=\frac{b\,\Delta\gamma_P+\Delta\alpha_P}{(1+b_1^2)^{1/2}},V_2=\frac{(1+b_1^2+b_2^2)^{1/2}\Delta\beta_P}{(1+b_2^1)^{1/2}} \tag{6.119}$$

其中：$$\Delta\alpha_P=\frac{(1+b_2^2)\ \ \Delta\alpha+b_1\ \ (\Delta\gamma-b_2\Delta\beta-\alpha)}{1+b_1^2+b_2^2}$$

$$\Delta\beta_P=\frac{(1+b_2^2)\ \ \Delta\beta+b_2\ \ (\Delta\gamma-b_1\Delta\alpha-\alpha)}{1+b_1^2+b_2^2}$$

$$\Delta\gamma_P=a+b_1\Delta\alpha_P+b_2\Delta\beta_P$$

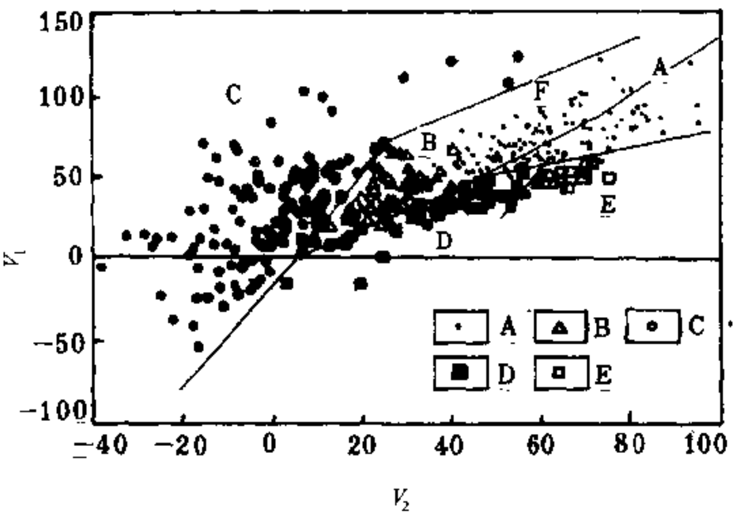


图 6.20 中国大陆矿石 Pb 同位素的 Δα、Δβ 与 Δγ 值在数据最大展布面上的投影（投影面为 Δγ=2.0367Δα-6.143Δβ）[24]

A 华南；B 扬子；C 华北；D 北疆；E 佳木斯

从图可以看出中国大陆不同地体的 Pb 同位素组成可以明显相区别。为了观察与最大展布回归平面的离差及分布规律性，也可以进一步取数据最大展布平面的垂直面投影。图 6.21 为上述中国大陆矿石 Pb 的垂直面投射。从图可明显看出华北与华南矿石 Pb 是明显相区别的演化椭球。

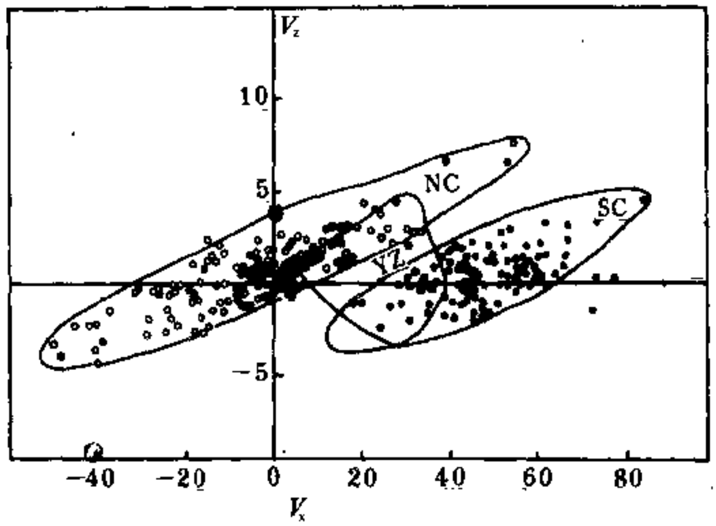


图 6.21 中国大陆矿石 Pb 同位素的 Δα、Δβ 与 Δγ 值在数据最大展布面的垂直平面上投影[24]

NC 华北；SC 华南

四、超平面投影

如前所述，在多维空间中，可以定义具有欧氏空间性的矢量长度（d）与两个矢量的

夹角。如果我们在多维空间中确定了两个矢量$\overline{V_1}$与$\overline{V_2}$（它们可以是数据分布的主要趋向和主要端元之间的连线）。这两个矢量（夹角为r）可以构成一个超平面Ω。则n维同位素空间中任一数据点j（n个变量）根据前面的关系式可计算出矢量长度d_j，以及与$\overline{V_1}$和$\overline{V_2}$矢量的夹角α_j与β_j。若取$\overline{V_1}$为x轴（$\overline{V_x}$），$\overline{V_y}$（为在Ω平面内垂直于$\overline{V_x}$的矢量）为y轴，则数据点j的V_x与V_y值可以由下式计算出：

$$V_x = d_j\cos\alpha_j$$

$$V_y = d_j[(\cos\beta_j/\sin\gamma) - (\cos\alpha_j/\mathrm{tg}\gamma) \tag{6.120}$$

图6.22为全球大洋与中国大陆新生代玄武岩的Nd-Sr-Pb(206，207，208)在五维空间超平面上的投影，取V_x为原始地幔随时间演化的方向，V_y为从原始地幔到PREMA的矢量方向。数据按第五节所述的地球模式年龄比较法进行调整。V_x与V_y的夹角近于90°。从图可见南北半球与中国大陆不同地幔可以明显地相区别。

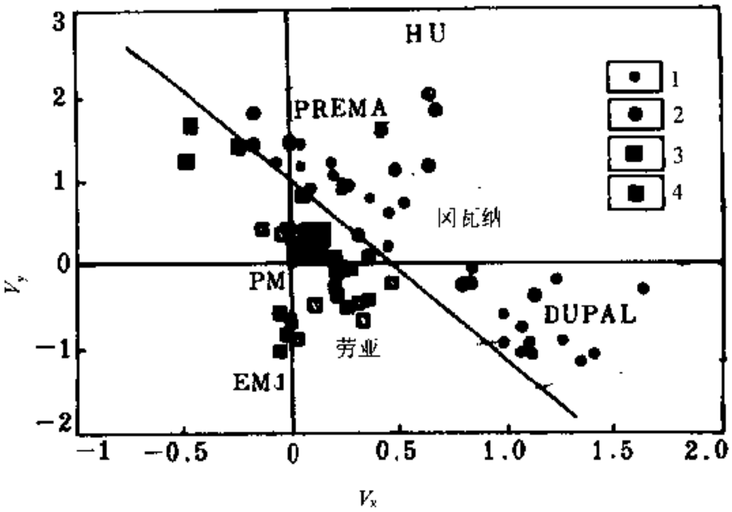


图6.22　全球大洋与中国大陆新生代玄武岩在Sr-Nd-Pb同位素五维空间超平面上的投影[24]

1 华南；2 南半球；3 华北；4 北半球大洋；HU 高μ地幔端元；

PREMA 流行地幔端元；EM1 富集地幔端元；DUPAL DUPAL 异常地幔；PM 原始地幔

五、多维空间点集图象性质判别

我们常常根据平面上两个同位素比值（或元素）的作图来讨论是二元或三元混合等。如数据呈线性或双曲线分布则认为是二元混合，具有三角形或四边形分布可能是三元或四元混合。但实际上并非完全如此。数据呈三角形分布可以是四端元结构，呈四边形分布也可能是三端元结构。一个重要的判别标准是在按不同二维平面作图时数据的顺序性。二元混合体系无论哪种同位素图象均表现出数据点距离的顺序性。三元体系则表现出离端元线（二个端元的连线）距离的顺序性。而四元体系则表现出离端元面的顺序性。如果某种图象没有这种顺序性则必然存在更高的端元结构。

第十一节 模式年龄计算及其地质意义

一、模式年龄的参数选择

根据 Lugmair（1974）和 Jacobsen 与 Wasserburg（1980）对 Juvinas 无球粒陨石与一组球粒陨石的 Sm-Nd 同位素体系测定，表明太阳系行星物质的$^{147}Sm/^{144}Nd$ 值在 0.1965～0.1967，$^{143}Nd/^{144}Nd$ 为 0.512636（Lugmair 校正体系）或 0.511847（Wasserburg 校正体系）。将这一值作为原始未分异地幔的现代值已得到多数学者的公认。最近 Depaolo 所测定的一组 L 群球粒陨石平均$^{147}Sm/^{144}Nd$ 为 0.1949，$^{143}Nd/^{144}Nd$ 为 0.511816，比上述值略低，反映了太阳系物质的细标度的不均一性。因此原始未分异地幔的 Sm-Nd 体系是基本确定的。

亏损地幔 Sm-Nd 同位素体系的现代值可以从新生代玄武岩测定出。MORB、OIB 与内海岛弧玄武岩（IOB）的 ε_{Nd}值主要集中于＋7～＋10 之间。MORB 与 IOB 的平均值为＋8.5±1.5，OIB 的上限值也在＋8.5 左右。中国东部大陆新生代玄武岩的最亏损的$^{143}Nd/^{144}Nd$值在 0.51305 左右，相当于 OIB 的最亏损值 $\varepsilon_{Nd}=+8.5$，也与 PREMA 最亏损地幔端元相一致。青藏地区新生代火山岩的最亏损值 ε_{Nd}达＋13 左右，与 MORB 最亏损值相一致。华北地块绝大部分新生代玄武岩 ε_{Nd}在＋2.3～＋4.3 左右，个别最亏损样品达到＋5.7 左右，因此根据全球与中国大陆的情况，采用 ε_{Nd}（0）＝＋8.5 作为现代地幔的亏损值是比较合理的。一些学者将 MORB 的最亏损值（ε_{Nd}＝＋12～＋13）作为现代亏损地幔值，可能没有普遍意义，而只对局部区域的地幔有意义。因为具有这一同位素组成的玄武岩出露面积十分有限。西藏地区应属于这一类的地幔。

大陆地幔在地球历史上 ε_{Nd}的变化存在着以下主要观察事实：全球基性岩石的 Sm-Nd 等时线给出从 3.5～2.0Ga 的 Nd 同位素初始值主要集中于＋2～＋3 之间，没有明显随时间变化的趋向。中元古代后反略有下降的趋势。这与地幔亏损程度随时间增加的理论模式是相矛盾的。因此 Nd 同位素的地幔演化线目前还不能确定那种模式是正确的，为了简便起见，采用线性亏损模式是恰当与方便的。线性亏损地幔模式可表达为：

$$\varepsilon_{Nd}^{DM}(t)=\varepsilon_{Nd}^{DM}(0)-\varepsilon_{Nd}^{DM}(0)/T_b\cdot t \qquad (6.121)$$

当 T_b 为地球年龄时，为单阶段线性模式。当 T_b 小于地球年龄时，上述公式只适用于 $t<T_b$ 的情况，在 $t>T_b$ 时，ε_{Nd}^{DM}（t）＝0，为二阶段亏损地幔模式。不同学者对 T_b 取值大多集中在 4.57、3.7、3.0、2.5、1.8Ga 上。这相当于$^{147}Sm/^{144}Nd$ 值在 0.2106～0.23 之间。Depaolo 曾提出了非线性亏损地幔模式，公式表达为：

$$\varepsilon_{Nd}^{DM}(t)=0.25t^2-1.91t+8.5 \qquad (6.122)$$

但这一曲线模式并没有得到广泛应用，在后来的计算中，他仍应用了线性模式：

$$\varepsilon_{Nd}^{DM}(t)=8.6-3t \qquad (6.123)$$

我们在模式年龄计算中，采用 ε_{Nd}^{DM}（0）＝＋8.5，亏损地幔$^{147}Sm/^{144}Nd$ 值取 0.2106（相当于 T_b＝4.57Ga）或 0.2136（相当于 T＝2.5Ga）。各种地幔演化线见图 6.23。

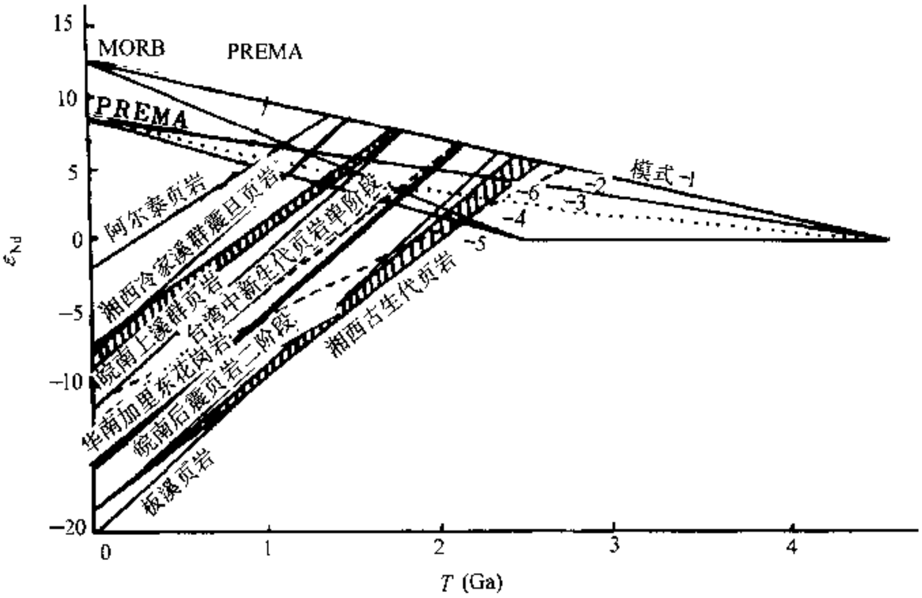


图 6.23 不同模式 Nd 同位素模式年龄比较

模式-1 ε_{Nd} (0) ＝＋12.5，亏损从 4.57Ga 开始；模式-2 ε_{Nd} (0) ＝＋8.5，亏损从 4.57Ga 开始；模式-3 Depaolo 的曲线模式（1988a）；模式-4 与模式-5 ε_{Nd} (0) 同模式-1 与模式-2，亏损从 2.5Ga 开始；模式-6 二阶段模式，参数同模式-2，第二阶段$^{147}Sm/^{144}Nd$＝0.15

二、模式年龄计算

在前面已介绍了单阶段 Nd 模式年龄的公式推导及其数学与地质意义。由于地壳与地幔演化的复杂性，目前在 Nd 模式年龄计算上存在着多种模式，但大体上可以分为单阶段与二阶段两种：

1. 单阶段 Nd 模式年龄

单阶段模式的共同点是将岩石的实测$^{147}Sm/^{144}Nd$ 值视为地壳的平均值。根据地幔 Nd 同位素演化线选择的不同，又可分成原始地幔模式年龄（T_{chur}）和亏损地幔模式年龄（T_{DM}）。T_{chur}的计算公式为：

$$T_{chur}=\varepsilon^{s}_{Nd}(0)/(25.2f_{s}) \tag{6.124}$$

上标 s 表示样品的测定值。T_{DM}的计算公式与亏损地幔演化线的选择有关，但概括起来可表达为：

$$\begin{aligned}T_{DM}&=[Nd_{s}(0)-Nd_{DM}(0)]/[25.2(f_{s}-f_{DM})]\\&=[Nd_{s}(0)-Nd_{DM}(0)]/\{25.2f_{s}-[Nd_{DM}(0)/T_{b}]\}\end{aligned} \tag{6.125}$$

在不同的模式中 T_{b} 的取值为 4.57、3.7、3.0、2.5、1.8Ga，相当于亏损地幔$^{147}Sm/^{144}Nd$ 值在 0.2106～0.23 之间。上式适用于 $T_{DM}<T_{b}$ 的情况。当 $T_{DM}>T_{b}$ 时，T_{DM} 计算相同于 T_{chur}。

当采用 Depaolo 的非线性亏损地幔模式时，T_{DM}计算可求解以下一元二次方程：

$$0.25T^{2}_{DM}-(25.2f_{s}-3)T_{DM}+8.5-\varepsilon^{s}_{Nd}(0)=0 \tag{6.126}$$

2. 二阶段 Nd 模式年龄（T_{2DM}）

由于岩石的 Sm/Nd 并不一定能代表地壳的平均 Sm/Nd，因此 T_{chur}常常不能反映壳幔分异时间。为了改进单阶模式年龄存在的问题，根据幔源、壳源岩的 Sm-Nd 同位素体系特征假设地壳现存岩石经历了三阶段演化：(1) 地幔阶段：从地球形成时间 T 到初生地壳从地幔派生出的时间 t_{2DM}，同位素按亏损地幔演化线$^{147}Sm/^{144}Nd$（R_1）增长；(2) 地壳阶段：从地壳形成时间 t_{2DM}到岩石从地壳中再次重熔改造出时间 t，Nd 同位素按初生地壳平均值$^{147}Sm/^{144}Nd$（R_2）增长；(3) 岩石形成后到现在，Nd 同位素按岩石自身的$^{147}Sm/^{144}Nd$（R_3）进行增长。这时岩石的$^{143}Nd/^{144}Nd$（I）可表达为：

$$I=I_0+R_1[\exp(\lambda T)-\exp(\lambda t_{2DM})]+R_2[\exp(\lambda t_{2DM})-\exp(\lambda t)]+R_3[\exp(\lambda t)-1] \quad (6.127)$$

现代亏损地幔的$^{143}Nd/^{144}Nd$ 可表达为：

$$I_{DM}=I_0+R_1[\exp(\lambda T)-1] \quad (6.128)$$

式中 I_0 为地球形成时原始地幔的$^{143}Nd/^{144}Nd$，λ 为衰变常数。两式合并可得：

$$T_{2DM}=(1/\lambda)\ln\{[\varepsilon_{Nd}^{s}(t)-\varepsilon_{Nd}^{DM}(t)]/[(f_c-f_{DM})]+\exp(\lambda t)\} \quad (6.129)$$

该式可以进一步简化为：

$$T_{2DM}=[\varepsilon_{Nd}^{s}(0)-\varepsilon_{Nd}^{DM}(0)-25.2(f_s-f_c)t]/[25.2(f_c-f_{DM})] \quad (6.130)$$

式中 f_s、f_c、f_{DM}为样品、地壳、亏损地幔的 $f^{Sm/Nd}$值（R/0.1967－1）。如果样品已计算过 T_{DM}值，则可以用下式再计算成 T_{2DM}值：

$$T_{2DM}=T_{DM}-(T_{DM}-t)(f_c-f_s)/(f_c-f_{DM}) \quad (6.131)$$

我们在计算中取 $\varepsilon_{Nd}^{DM}(0)=+8.5$，亏损地幔$^{147}Sm/^{144}Nd$（$R_1$）为 0.2107，地壳平均$^{147}Sm/^{144}Nd(R_2)$ 取上限时（0.15），则有：

$$T_{2DM}=[8.5-\varepsilon_{Nd}^{s}(t)+5.98t]/7.81 \quad (6.132)$$

当取花岗岩的$^{147}Sm/^{144}Nd$ 平均值作为地壳平均值下限（0.125），亏损地幔 $R_1=0.2136$，则有：

$$T_{2DM}=[8.5-\varepsilon_{Nd}^{s}(t)+9.19t]/11.3 \quad (6.133)$$

当地壳平均 f_c 采用 Depaolo 的线性模式时，则可从下面方程求出 T_{2DM}：

$$\varepsilon_{Nd}^{s}(t)=(8.6-1.91T_{2DM})+25.2(-0.25-0.08T_{2DM})(T_{2DM}-t) \quad (6.134)$$

上述式中 t 均代表岩石的年龄。各种模式年龄的物理意义在图 6.23 也表达得一目了然。

三、混合模式年龄的意义与计算

在岩浆活动中总是伴随着新产生的地壳（地幔派生岩浆）和改造的老地壳物质的混合。沉积岩的形成也同样存在新地壳与老地壳的混合。因此每个样品的 ε_{Nd}^{s}（t）值和模式年龄均代表了岩石形成时新地壳物质和老地壳物质按 Nd 含量比例的混合。

对于岩浆过程 Depaolo 等[11]提出了以下模式（1991）：设新地壳物质占的质量比例为 α_n，Nd 浓渡为 β_n，同位素组成为 ε_n，老地壳物质的 Nd 浓度为 β_0，同位素组成为 ε_0，样品的 Nd 浓度为 β_{mix}，同位素组成为 ε_{mix}。根据同位素混合方程则有：

$$\varepsilon_{mix}=\varepsilon_n\alpha_n\beta_n/\beta_{mix}+\varepsilon_0(1-\alpha_n)\beta_0/\beta_{mix} \tag{6.135}$$

$$\alpha_n=\beta^*/[(\varepsilon_n-\varepsilon_{mix})/(\varepsilon_{mix}-\varepsilon_0)+\beta^*] \tag{6.136}$$

式中 $\beta^*=\beta_0/\beta_n$，即古老的成熟地壳与派生地壳 Nd 含量之比，一般在 1.6 左右。新、老地壳按质量比例的混合年龄 T_{mix} 可表达为：

$$T_{mix}=T_n\alpha_n+T_0(1-\alpha_n) \tag{6.137}$$

由于 $\beta^*>1$，因此 T_{mix} 一般介于 T_{DM} 与岩石年龄 T_n 之间（见图 6.24)。

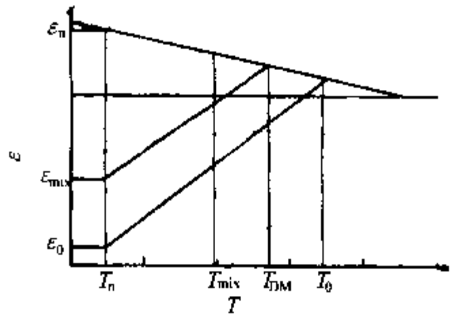


图 6.24 花岗岩的成岩年龄 T_n、模式年龄 T_{DM} 与新地壳老地壳混合年龄 T_{mix} 之间的关系

关于沉积岩的 Nd 模式年龄的意义，Allegre[8]提出了以下的混合模式解释，即页岩代表了岩石沉积前其邻近不同时代 (t_n) 陆块剥蚀物质的混合。因此页岩模式年龄 T_{sh} 应接近邻近陆块的平均年龄 (T_n)。但由于页岩主要来自机械剥蚀作用，因年轻山脉（陆块）将比老的大陆块体有更多的剥蚀物质贡献，即有 $T_n>T_{sh}>t_n$ 的关系。

设某一时间 t_n 后不久形成了页岩。则页岩的模式年龄与在这一时间地壳的平均年龄均可以表达为 t_n 前的存留地壳平均年龄 T_{n-1} 与 t_n 时新增生地壳年龄的不等权平均。

$$T_{sh}=xt_n+(1-x)T_{n-1} \tag{6.138}$$

$$T_n=yt_n+(1-y)T_{n-1} \tag{6.139}$$

式中 x 代表页岩中新增生地壳的质量百分比，y 代表新增生地壳占总地壳的质量百分比。由于年轻陆块的优先剥蚀作用，使得 $y<x$，即有：

$$x/(1-x)=K[y/(1-y)] \tag{6.140}$$

式中 $K>1$，根据 Garrels[14]对沉积岩的估计，K 值应在 2 到 4 之间。因此根据页岩的模式年龄就有可能再计算出地壳的平均年龄。Allegre 根据冈瓦纳大陆不同时代页岩 Nd 模式年龄的平滑演化曲线（图 6.25）确定出 2.5、2.0、1.5、1.0、0.5、0Ga 时六个阶段的 Nd 模式年龄值为 3.06、2.76、2.45、2.14、1.86、1.82Ga，他将地质时间以 0.5Ga 作为一个阶段。各个阶段造山作用形成的陆块年龄分别为 2.75、2.25、1.75、1.25、0.75、0.25Ga，根据公式则可以依次计算出各个阶段的 x 值，并取 $K=2$、4、6，则可计算出 y 与 T_n 值。这样就可得到冈瓦纳大陆不同时间地壳平均年龄的演化曲线和大陆增生频率图（图 6.26a)。根据北美、格陵兰、英国北部等地区页岩 Nd 模式年龄资料，也可以计算出北大西洋区（相当于劳亚）的大陆平均年龄演化线和大陆增生频率图（图 6.26b)。结果表明两个地区存在着明显不同的大陆增长模式；冈瓦纳大陆具有相对较平均的增长速度和宽的增长时间范围，而劳亚大陆在 3.2～2.0Ga 之间有快速的增长，2.0Ga 以后增长速度渐渐下降。

总之，Nd 模式年龄所代表的地质意义是十分复杂的，存在着比邻近地壳平均年龄老或年轻的多种可能性。一些作者认为花岗岩的 Nd 混合年龄更能反映区域地壳的平均年龄（Depaolo，1991)[11]。

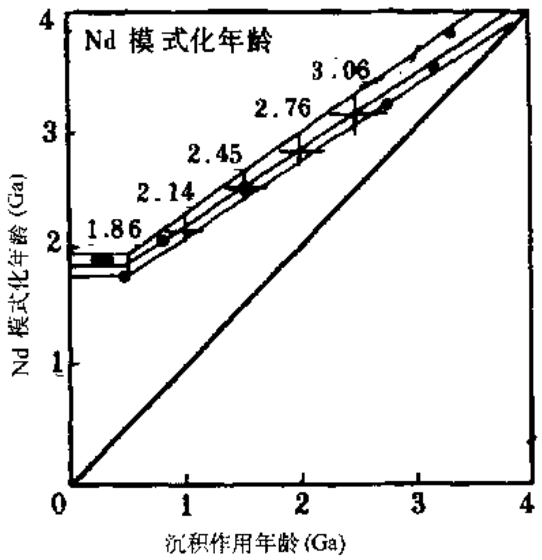


图 6.25 冈瓦纳大陆不同时代页岩 Nd 模式年龄平均值与分布范围

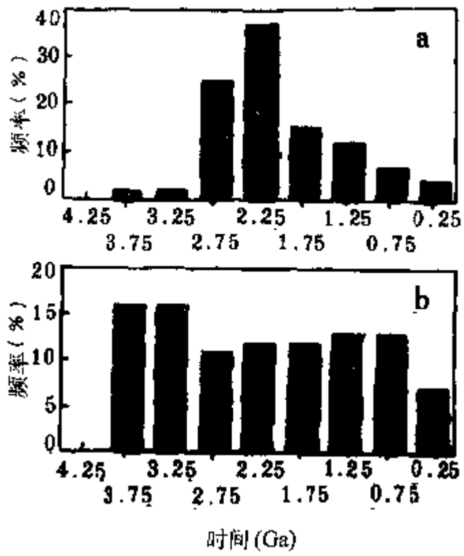


图 6.26 大陆增生频率图
a 冈瓦纳大陆；b 劳亚大陆

参 考 文 献

[1] 陈毓蔚等，1981，我国北方前寒武岩石铅同位素年龄测定——兼论中国前寒武地质年表，地球化学，3，209～219。

[2] 李献华等，1989，华南汤湖花岗岩中 25 亿年太古代残留锆石的发现及其意义初探，科学通报，3，206～209。

[3] 钟富道，1984，鞍山铁甲山地区花岗片麻岩同位素年代学研究，地球化学，3，195～205。

[4] 朱炳泉，1975，U-Pb 同位素三阶段模式研究，2，123～135。

[5] 朱炳泉，1977，月球物质核类变异与辐射效应研究，月质学研究进展，209～219，中国科学院地球化学研究所编，科学出版社，北京。

[6] 朱炳泉、毛存孝，1983，印度与欧亚板块碰撞边界——腾冲火山岩的 Nd-Sr 同位素与微量元素研究，地球化学，1，1～14。

[7] Allegre, C. J. et al., 1987, Topology in isotopic multispace and origin of mantle chemical heterogeneities, Earth Planet. Sci. Lett., **81**, 319～337.

[8] Allegre, C. J. and Rausseau, D., 1984, The growth of the continent through geological time studied by Nd isotopic analysis of shale, Earth Planet Sci, Lett, **67**, 19～34.

[9] Berger, W. and York, D., 1981, $^{40}Ar/^{39}Ar$ dating of the Thanet gabbro, Ontario: Looking through the Grenvillian metamorphic veil and implications for paleomagnetism, Canadian J. Earth Sci, **18**, 266～273.

[10] Depaolo, D. J., 1981, Trace element and isotopic effects of combined wall-rock assimilation and fractional crystallization, Earth Planet. Sci. Lett., **53**, 189～202.

[11] Depaolo. D. J. et al, 1991, The continental crustal age distribution, Methods of determing mantle separation ages from Sm-Nd isotopic data and application to the southwestern United States. J. Geophys. Res., **96**, 2071～2088.

[12] Dodsen, M. H., 1979, Lectures in Isotopic Geology, Edited by Juger, E. and Hunziker, J. C., Springer-Verlag, Berlin, Heideberg, New York, 194～202.

[13] Doe, B. R., 1974, The application of the lead isotopes to the problems of ore genesis and ore prospect evoluation: A review, Ecom. Geol, **69**, 757～776.

[14] Garrels, R. M. and Mackenzie, F. T., 1971, Evolution of sediment rocks, 397, Norton, New York.

[15] Harrison, T., M., 1978, Thermal models and cooling histories from fission-track, K-Ar, Rb-Sr and U-Pb mineral dates, northern coast plutonic-complex, Short Papers of 4th Inter. Cont. Geochron. Cosmochron. Isotope Geol.,

167～170.

[16] Jacobsen, S. B. and Wasserburg, J. , 1980, A two reservoir recycling model for mantle-crust evolution. Geophysics, **77**, 6298～6302.

[17] Stacey, J. S. and Kramers, J. D. 1975, Approximation of terrestial lead evolution by a two-stage model, Earth Planet. Sci. Lett. , **26**, 207～221.

[18] York, D. , 1969, Least-squares fitting of a straight line with correlated errores, Earth Planet. Sc.. Lett. , **5**, 320～324.

[19] Zartman, R. E. and Doe, B. R. , 1981, Plumbotectonics——the model, Tectonophysics, **75**, 135～162.

[20] Zhu B-Q, 1983, A modified recycle model for Sr-Nd isotopic system, Geochemistry, **2**, 58～70

[21] Zhu B-Q et al. , 1986, Age of Petrogenesis and metamorphism in Archaean rocks, Huadian region, N. E. China, Terra Cognita, **6**, 145.

[22] Zhu B-Q et al. , 1989, Geochronology of and Nd-Sr-Pb isotopic evidences for mantle source in the ancient subduction zone beneath Sanshui Basin, Guangdong Province, China, Chinese J. of Geochemistry, **8**, 65～71.

[23] Zhu B-Q et al. , 1990, Three-component mixing and four system recycling models for explaining Nd-Sr-Pb isotopic correlations of suboceanic and subcontinental mantles. Science in China, **33**, 757～768.

[24] Zhu B-Q, 1991, Evidence of isotopic systematics from crust and mantle for chemical heterogenetics of terranes, Chinese Science Bulletin, **36**, 1279～1282.

第七章　流体地球化学

第一节　地壳中的流体

一、流体的定义

我们采纳 Fyfe (1978)[6]的建议，用流变学的术语，并从地质情况来进行考虑如果一个体系在应力或外力的作用下能发生流动或变形，并且与周围物质处于相对平衡，我们就把它叫作流体。换句话来说，当一个应力作用到一个物体上时，这个物体会改变它的大小、形状、组成和位置。

按照流变学的定义，流体是由应力和应变率所确定的。对于地球中的物体来说当一个应力作用到该物体时，根据其应变率的不同可以分为牛顿流体（图 7.1 曲线 A）和非牛顿流体（图 7.1 曲线 B）。为对比起见，也在图 7.1 中列出了固体的特征曲线（C 和 D）。

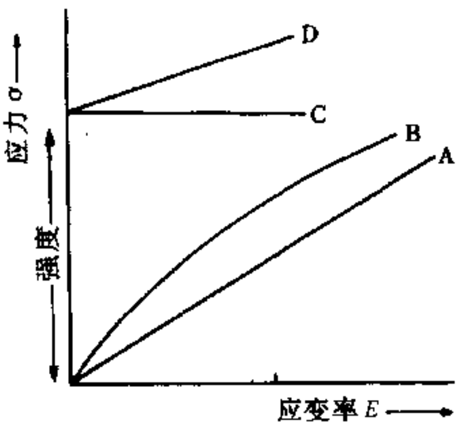


图 7.1　牛顿流体和非牛顿流体

流体具有下列性质：

1. 粘度（绝对粘度和动粘度）ϕ，μ
2. 压力（p）
3. 温度（T）
4. 密度和比容（d 和 v）
5. 体积弹性模量（$\beta_T = d(\frac{\partial\rho}{\partial d})_T$）
6. 表面张力（$S = \frac{F}{2\pi D}$）
7. 成分（C）

其中：D＝流体表面的任一点的直径

μ＝绝对粘度

R＝常数

F＝合力

二、地球中的流体

流体对地球中的所有地质作用都是十分重要的，但流体在地球的地质过程中所起的

全部作用至今并不完全清楚。地壳中的流体的总质量，我们可以从以下数据中估计出来。现在的海洋质量为 $1.4\times10^{24}g$，地壳的平均质量是 $2.3\times10^{25}g$。如果我们假定地壳中的含水量与海水的质量相似的话，那么地壳中的含水量也是 $1.4\times10^{24}g$，约占地壳总质量（$1.4\times10^{24}/2.3\times10^{25}$）的 6%左右。大多数人的估计是地壳中流体的量约占总质量的 3%～6%，如果占 3%，则为 $6.9\times10^{23}g$。地幔中流体的含量，有人认为约占地幔的 0.03%，即为 $1.2\times10^{24}g$ 与地壳中的含水量相当（地幔总质量为 $4\times10^{27}g$）。海水、地壳中、地幔中流体的质量是十分相近的。现代板块的研究告诉我们，当板块俯冲时，把地表水带到了地下数公里，甚至数十公里的地方，这些水（至少是一部分）又通过循环回到了地表，其中另一部分可能在地下深处被固定在含水的矿物如滑石、金云母、角闪石以及其它相中。从上面的叙述我们可知海水（水圈）、地壳和地幔中的流体处于相对平衡状态，并且又是互相循环的。

地球中主要有以下几种流体：

1. 岩浆：各种成分的岩浆，从酸性到超基性，以及碱性岩浆，主要是一种硅酸盐熔融体，含 H_2O 一般<5%。

2. 以 H_2O 为主的流体，包括：

(1) 岩浆水

(2) 变质水

(3) 同生水

(4) 海水

(5) 卤水

(6) 地表水

(7) 地热水等

3. 以碳氢化合物为主的流体：石油、天然气等。

4. 存在于矿物和岩石中的挥发份，包括：

(1) H_2O

(2) CO_2

(3) 卤素

(4) 碳

(5) 其它（如 O_2、H_2、N_2、H_2S、惰性气体等）

5. 受到应力作用而发生形变的矿物和岩石（从晶格变形到大规模的岩石形变和位移）。

以水为主的流体显然是最主要部分，尤其是岩浆水、变质水、同生水、卤水、地热水等是十分重要的，因为它们与成矿（或成矿流体）密切相关。

三、地壳的去流体作用——流体的形成

1. 沉积物的“去流体”作用

沉积物逐渐被埋藏到一定厚度（或者说沉积到一定厚度）时，有一个上覆的压力存

在。这个压力使得沉积物中最易移动的物质——流体，从沉积物中排出去，这样使得流体集中起来。比如页岩在压实作用之前大约由45%的水和55%的矿物碎屑组成，经压实作用之后，原来所含的水大约失去75%左右，剩下的25%则被封闭在页岩的孔隙中。

Magara(1978)[10]在总结沉积物脱水过程中水的移动情况时指出：

1. 沉积岩的去水作用在沉积盆地的任何部分（浅处或深处，中心或四周）均可发生。

2. 脱水过程中流体的移动方向，如果存在有一系列的沉积物的话（从砂岩至粘土），是从页岩或粘土向砂岩中移动，或者是向盆地的可渗透的地层方向移动。

3. 从沉积盆地本身来考虑，脱水过程中流体的移动方向是从盆地的中心部分向边缘部分移动，或者是从较深的部位向相对浅的部位移动。

4. 移出水的量与沉积物的量成一定比例，并且常与地质事件相关连。

5. 去水作用与压力有关。具体来说是与上覆负荷的压力和流体静压力有关，只有当上覆负荷的压力大于流体静压力时，这种去水作用方能发生。

6. 去水作用也与沉积盆地的构造作用有关。例如当沉积物中有裂隙产生时，水很快沿裂隙排出。

沉积物压实作用与地下的物理化学条件、深度和孔隙度有关，其中压力（即上覆厚度）起了很大的作用，这时存在的压力主要有两个：静岩压力（P_s）和岩石中流体的压力（P_f）。在大多数情况下$P_s>P_f$，这时压实作用进行得很好，如果$P_s=P_f$，则压实作用处于平衡状态下，如果P_f稍大于P_s，则压实作用就很难进行了。

除了压力这个因素外，孔隙度也是反映压实作用情况的最有用的因素，因为当时的压力已很难测到，在压实过程中，孔隙度与深度成反比，图7.2表明孔隙度与深度的关系。

从上面的叙述中可知，在沉积物的压实成岩作用中要放出很多流体，这是地壳中流体的一个来源。

2. 变质作用放出的流体

在变质作用中，原先固定在岩石中的挥发份因变质作用而得以释放出来形成变质流体。现举例如下：

$$Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O$$

$$KAl_2(Al,Si_3)O_{10}(OH)_2 \rightarrow KAlSi_3O_8 + Al_2O_3 + H_2O$$

$$KAl_2(Al,Si_3)O_{10}(OH)_2 + SiO_2 \rightarrow KAlSi_3O_8 + Al_2O_3 + SiO_2 + H_2O$$

$$CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3 + CO_2$$

这些变质反应，均可放出H_2O、CO_2等流体，而这些流体又与岩石、矿物起反应，从而形成新的变质矿物。关于这部分我们在后面详述。

3. 岩浆作用所放出的热液

据研究，岩浆中最多大约含有5%～6%的H_2O、CO_2和其它挥发份。当岩浆上升，温度和压力也随之下降，这时它们所含的流体就会释放出来，这就是我们通常所说的岩浆热液。

在地壳中进行的三大地质作用：沉积作用、变质作用和岩浆作用，均可形成地壳中

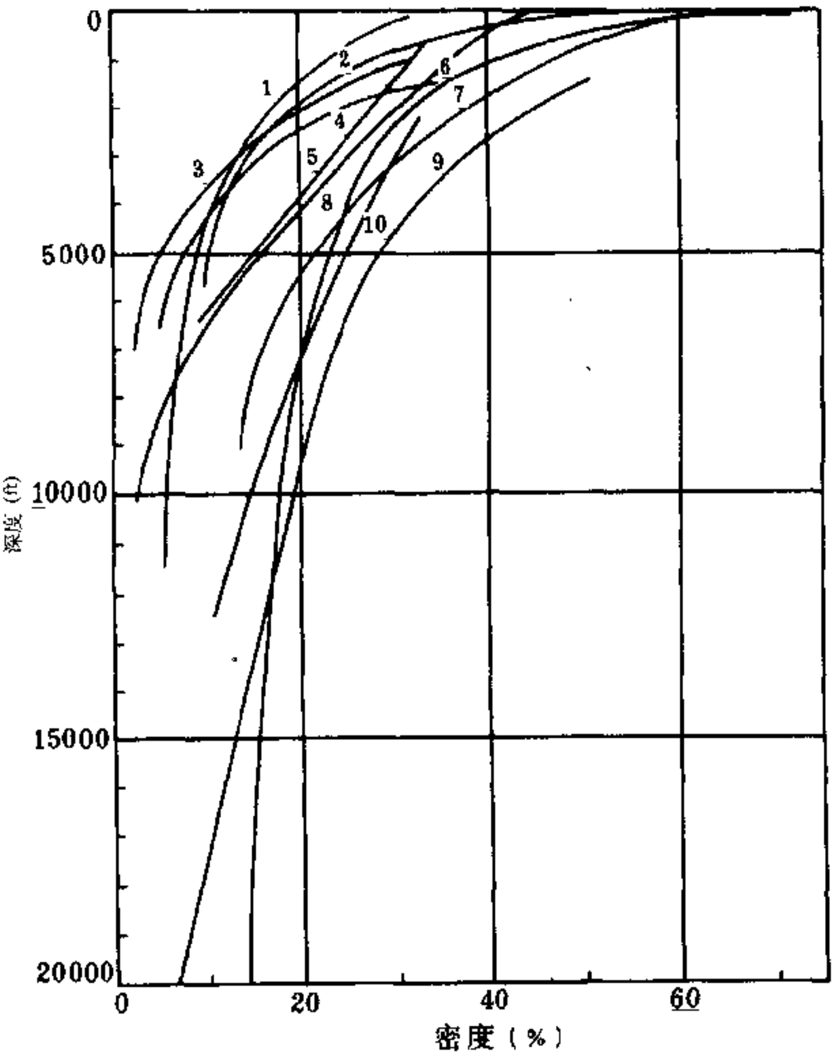


图 7.2　页岩和泥质岩的埋深与孔隙度的关系[19]

1ft=0.3048m。1 Proshlyakov (1960); 2 Mead (1966); 3 Athy (1930);
4 Hoso (1963); 5 Hedberg (1936); 6 Dickinson (1953); 7 Magara (1968);
8 Weller (1959); 9 Ham (1966); 10 Foster and Whalen (1966)

的流体，根据目前我们所掌握的知识，显然从沉积作用所放出的流体最多，而且分布广泛。

4. 海水、天水和地下水

水圈中的水（包括海水、天水和地下水）也是地壳中流体的重要来源，地壳中的水还与大气圈和生物圈处于相对平衡的状态。

5. 构造作用对流体的影响

地壳中的流体并不是处于静止的状态，而是处在一个构造作用的环境中。近年来地质学的很大进展在于在大洋深处发现不少热泉、热点、黑烟囱和硫化物矿床。这些都是

流体作用的地点和结果，板块构造作用不但解释了地壳的结构构造、同时也为地壳中流体在受到构造作用时所产生的迁移、循环和相互作用提供了理论依据。除了板块构造外，许多断裂和裂隙也是流体迁移的通道。例如在古老变质岩地区的剪切裂隙带（shear zone）是许多变质流体的通道，在许多沉积岩中，其层间常常是很好的流体通道，岩石的渗透率或孔隙度常是决定其流动的重要因素，我们常说的透水层或夹水层（不透水层）就包含着流体流动这个因素。

Fyfe(1978)[6]认为由于流体的流动所产生的流体压力也可以使岩石发生变形，产生各种弯曲的断裂甚至光滑的曲面。当这些断裂形成之后，流体又可以沿这些裂隙发生移动。

四、地壳中流体的分类

地壳中的流体可按其化学成分、产状及成因分类。

1. 化学成分分类

地壳中流体的化学成分分类包括：

(1) 岩浆-硅酸盐流体

(2) H_2O

(3) H_2O-NaCl，这里以 NaCl 代表溶于水中的所有盐类

(4) H_2O-NaCl-CO_2

(5) 有机流体如石油、天然气等

2. 产状和成因分类

(1) 岩浆热液

(2) 变质流体

(3) 海水

(4) 热卤水（包括地热水和同生水）

(5) 地下水（大气降水）

(6) 石油和天然气

(7) 硅酸盐熔浆

下面我们把几种流体作一简述：

(1)大洋水：大洋水包括大洋及其邻近的且相连的大海中的水，其成分见表 7.1。

(2)大气降水：由大气降水作用来的水（不管是哪个年代降的水）包括雨水、雪、冰、河水（其成分见表 7.1）、湖水以及存在于地壳浅处的地下水。这种大气降水是由于水圈与大气圈相互循环作用的产物。

表 7.1 大洋水和河水的成分*

大洋水			河水		
	mg/l	mmol/l		mg/l	mmol/l
Na^+	10 500	456.2	Na^+	6.3	0.270

续表 7.1

大洋水			河水		
	mg/l	mmol/l		mg/l	mmol/l
K^+	380	9.7	K^+	2.3	0.059
Mg^{2+}	1 300	54.2	Mg^{2+}	4.1	0.171
Ca^{2+}	400	10.0	Ca^{2+}	15.0	0.375
Sr^{2+}	8	0.1	Sr^{2+}		
Fe^{2+}	—	—	Fe^{2+}	0.67	0.012
Al^{3+}	0.001		Al^{3+}	0.01	
SiO_2	6	0.1	SiO_2	13.1	0.218
Cl	19 000	535.2	Cl^-	7.8	0.22
Br^-	65	0.8	Br^-		
NO_3^-	—	—	NO_3^-	1.0	0.016
HCO_3^-	140	2.3	HCO_3^-	58.4	0.958
CO_3^{2-}	18	0.3	CO_3^{2-}		
SO_4^{2-}	2 650	27.6	SO_4^{2-}	11.2	0.117
C（有机）	0.5		C（有机）	9.6	
总计	34 467		总计	129.5	

* 引自 Fyfe (1978)[6].

（3）同生水：指当沉积作用时存在于空隙和孔隙中的水。同生水也称地层水，是在沉积作用的同时捕获的水。大多数情况下是一种古海水，当然这种古海水是与地层同一成因的，且与其处于平衡状态。但由于水岩相互作用，其成分与古海水大不相同。

（4）地层水：我们把在地层的孔隙或层间存在的水统称为地层水，不管其成因和年代如何，也就是说地层水包括了同生水和后来进入地层的水。

（5）变质水：与变质岩呈平衡的或者在变质岩脱水作用时放出的水，叫做变质水。

（6）初始水：在地球形成时存在的、或者来自地幔、地核的水，并且从未与现在地球的水圈相互作用过，这种水叫初始水。

（7）热液水：指任何成因或来源的热的水溶液，如果我们能把热液中的水的来源搞清楚，那么根据其主要来源又可把热液分为岩浆热液、海水热液、热卤水、地热水等。

油田水的成分见表 7.2。美国加利福尼亚州 Salton 海的卤水的成分见表 7.3。

表 7.2 油田水的成分*

油田	储油岩年龄	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	CO_3^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	$Na^+ + K^+$ (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	总计 (mg/l)
海水		19 350	2 690	150		11 000	420	1 300	35 000
海水		55.3	7.7	0.2		31.7	1.2	3.8	
Lagunillas, wastern Venezuela	610～89 915Ma		—	120	5 263	2 003	10	63	7 548
Conore, Texas	砂岩，太古宙	47 100	42	288		27 620	1 865	553	77 468
East Texas	砂岩，晚白垩世	40 598	259	387		24 653	1 432	335	68 964

续表 7.2

油田	储油岩 年 龄	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	CO_3^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	$Na^+ + K^+$ (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	总计 (mg/l)
Burgan, Kuwait	砂岩，白垩纪	95 275	198	—	360	46 191	10 158	2 206	154 388
Rodessa, Texas-La.	灰岩，早白垩世	140 063	284	—	73	61 538	20 917	2 874	225 749
Davenport, Okla.	纯砂	119 855	132	—	122	62 724	9 977	1 926	194 736
Bradford, Pa.	砂岩，泥盆纪	77 340	730	—	—	32 600	13 260	1 940	125 870
Oklahoma City, Okla.	砂岩，奥陶纪	184 387	268	—	18	91 603	18 753	3 468	298 497
Garber, Okla.	灰岩，奥陶纪	139 496	352	—	43	60 733	21 453	2 791	224 868

* 引自 Barnes H. L. (1979)[3]

表 7.3 Salton 海地热卤水的成分

(A) 蒸气样品（vol%）：80～93 CO_2、CH_4和其它气体；0～0.35 H_2S					
(B) 水样品（mg/l，深 1600m）					
Na	54 000		Ca		40 000
K	23 800		以 Cl 计算的总卤化物		184 000
Li	321		烧失残余		332 000
(C) 烧失残余（mg/l）					
Cu	20	Zn	500	B	500
Ag	2	Mn	1 000	Cr	0.5
Sr	2 000	Fe	3 000	Pb	100
Ba	200	Ni	2		
(D) Salton 海黑烟囱沉积物半定量分析（%）					
Si	常量	Ag	2	Ga	0.02
Al	0.7	As	0.15	Ge	0.001
Fe	7	B	0.15	Ni	0.0001
Mg	0.015	Ba	0.015	Pb	0.02
Ca	0.7	Be	0.07	Sb	0.3
Na	1	Bi	0.005	Sn	0.0007
K	1	Co	0.0001	Sr	0.007
Ti	0.0015	Cr	0.0002	V	0.0005
Mn	0.5	Cu	20	Yb	0.0002

下列元素低于检测限：Au、Cd、Ce、Hf、Hg、La、Li、Mo、Nd、P、Pa、Pt、Re、Sc、Ta、Te、Th、Tl、U、W、Y、Zn、Zr。据 Hochella and White (1990)[8]

（8）外来水：对现在所存在的体系或环境是外来的任何一种水称之为外来水。例如在蛇绿岩套中的热海水即为外来水，又如在冲断层发生时，一种成因未知的外来水可以通过冲断层的下盘迁移到冲断层的上盘，并且与其流过和容纳这种水的矿物和岩石发生相互作用，这种水我们把它叫做外来水。

第二节　流体和岩石的相互作用

流体和岩石的相互作用是指在一定的温度、压力条件下流体与岩石中的矿物起反应，使原来的矿物组合转变为另一组新的、在新的条件下更加稳定的矿物。在这一过程中流体的成分也随之改变，并成为与这组新矿物相平衡的流体。换句话说，通过两者的相互作用，不仅使岩石的矿物组合发生了变化，而且也改变了原来流体的成分。流体与矿物-岩石的相互作用的研究是最近10到20年间发展起来的，并且召开过8次国际性的会议，发表了许多论文和著作，下面我们举几个例子来说明这个问题。

一、太古宙绿岩带成矿流体与岩石的相互作用简述

在加拿大的Abitibi太古宙绿岩带，产出许多金矿，形成金矿的成矿流体沿剪切带上升，与其两侧的岩石发生了反应，形成了典型的蚀变带，包括铁白云石化、钠长石化、绿云母（含Cr或V的云母）及黄铁矿化。剪切带的围岩为镁铁质火山岩和侵入岩，流体（H_2O-CO_2-NaCl）与其发生相互作用，使斜长石、辉石和钠长石发生分解，在蚀变作用开始时形成铁白云石、方解石和绿泥石，再继续反应会形成铁白云石-绿泥石和绢云母，最后生成绿云母。见表7.4。

表7-4　太古宙绿岩带的流体和岩石的相互作用

1. 原岩为镁铁质火山岩及侵入岩

1.1 斜长石的分解作用

(1) $3(Ca,Na)Al_2Si_2O_8 + CO_2 + 0.5H_2O \rightarrow Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH) + 3NaAlSi_3O_8 + CaCO_3 + 2.5O_2$

斜长石　　流体　　绿帘石　　钠长石　方解石

1.2 钠长石的水化反应

(2) $NaAlSi_3O_8 + K^+ + 2H^+ \rightarrow KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 6SiO_2 + 3Na^+$

钠长石　　绢云母　　石英

(3) $NaAlSi_3O_8 + (Mg,Fe)_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8 + 5CaCO_3 + K^+ \rightarrow$

钠长石　　绿泥石　　方解石

$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 5Ca(Mg,Fe)(CO_3)_2 + 3SiO_2 + 3H_2O + Na^+$

绢云母　　铁白云石-白云石　　石英

1.3 含水铁镁矿物的分解

(4) $3Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2 + 2Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH) + 10CO_2 + 8H_2O \rightarrow$

阳起石　　绿帘石　　流体

$3(Mg,Fe)_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8 + 10CaCO_3 + 21SiO_2$

绿泥石　　方解石　　石英

(5) $6Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2 + 12CO_2 + 14H_2O \rightarrow$

阳起石　　流体

$5(Mg,Fe)_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8 + 12CaCO_3 + 28SiO_2$

绿泥石　　方解石　　石英

(6) $2Ca_2(Mg,Fe^{2+})_4Fe^{3+}AlSi_7O_{22}(OH)_2+4CO_2+2H_2O+1/3O_2\rightarrow$

角闪石　　　　　　　　流体

$Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8+4CaCO_3+5/3Fe_3O_4+11SiO_2$

镁绿泥石　　　方解石　磁铁矿　　石英

(7) $(Mg,Fe)_6Si_4O_{10}(OH)_8+6CaCO_3+6CO_2\rightarrow 6Ca(Mg,Fe)(CO_3)_2+4SiO_2+4H_2O$

绿泥石　　　　方解石　　　铁白云石-白云石　　石英

(8) $3(Mg,Fe)_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8+15CaCO_3+K^++15CO_2\rightarrow$

绿泥石　　　　方解石　　流体

$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2+15Ca(Mg,Fe)(CO_3)_2+3SiO_2+9H_2O$

绢云母　　　铁白云石-白云石　　　石英

(9) $(Mg,Fe)_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8+1/3Fe_3O_4+3SiO_2+2K^+\rightarrow 2KAl(Mg,Fe)_3Si_3O_{10}(OH)_2+H_2O+2^+$

绿泥石　　　　　　　磁铁矿　石英　　　　黑云母

1.4 高CO_2含量条件下硬绿泥石的形成

(10) $2(Mg,Fe)_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8+8CaCO_3+8CO_2\rightarrow$

绿泥石　　　　　　方解石

$(Mg,Fe)_2Al_4Si_2O_{10}(OH)_2+8Ca(Mg,Fe)(CO_3)_2+4SiO_2+6H_2O$

硬绿泥石　　　　铁白云石-白云石　　石英

1.5 高CO_2含量条件下金红石的形成

(11) $CaTiSO_5+CO_2\rightarrow TiO_2+CaCO_3+SiO_2$

榍石　　　金红石　　方解石　石英

1.6 绿泥石的硫化作用

(12) $2(Mg,Fe)_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8+7SiO_2+H_2S\rightarrow$

绿泥石　　　　　　石英

$(Mg,Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2+(Mg,Fe)_2Al_4Si_5O_{18}+FeS+4H_2O+2O_2$

直闪石　　堇青石　　　　磁黄铁矿

---

2. 原岩为超镁铁质岩

2.1 高CO_2含量条件下含水 Mg-Fe 硅酸盐的分解

(1) $2Mg_3Si_2O_5(OH)_4+3CO_2\rightarrow Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2+3MgCO_3+3H_2O$

蛇纹石　　　滑石　　　　菱镁矿

(2) $3Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2+6CO_2+2H_2O\rightarrow 5(Mg,Fe)_3Si_4O_{10}(OH)_2+3CaCO_3+4SiO_2$

透闪石　　　流体　　　　　　滑石　　　方解石　石英

(3) $Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2+3CaCO_3+7CO_2\rightarrow 5Ca(Mg,Fe)(CO_3)_2+8SiO_2+H_2O$

透闪石　　　方解石　　　铁白云石-白云石　　石英

(4) $3CaAl_2Si_2O_8+Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2+2K^++6CO_2+2H_2O\rightarrow$

钙长石　　滑石　　　　　流体

$2KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2+3CaMg(CO_3)_2+4SiO_2+2H^+$

绿云母　白云石　　　石英

2.2 碳酸盐化和脱水作用

(5) $(Mg,Fe)_3Si_4O_{10}(OH)_2+3CaCO_3+3CO_2\rightarrow 3CaMg(CO_3)_2+4SiO_2+2H_2O$

滑石　　　　方解石　　　白云石　　　石英

2.3 较高级的变质条件下直闪石和黑云母的形成

(6) $4(Mg,Fe)_3Si_4O_{10}(OH)_2+(Mg,Fe)_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8+2K^+\rightarrow$

滑石　　　　　绿泥石

$2(Mg,Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2+2KAl(Mg,Fe)_3Si_3O_{10}(OH)_2+6H_2O$

直闪石　　黑云母

3. 原岩为氧化物-硅酸盐铁建造

(1) $7Fe_3Si_4O_{10}(OH)_2 \rightarrow 3Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2+4SiO_2+4H_2O$

铁滑石　铁直闪石　　石英

(2) $(Mg,Fe)_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8+2K^++13SiO_2+5Ca(Fe,Mg)(CO_3)_2+H_2O \rightarrow$

绿泥石　　　石英　白云石

$2K(Mg,Fe)_5AlSi_8O_{20}(OH)_4+5CaCO_3+5CO_2+2H^++O_2$

黑硬绿泥石　方解石

(3) $7Fe_3O_4+24SiO_2+3H_2O \rightarrow 3Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2+3.5O_2$

磁铁矿　石英　　铁闪石

(4) $Fe_3O_4+6H_2S+O_2 \rightarrow 3FeS_2+6H_2O$

磁铁矿　　黄铁矿

(5) $CaMgFe(CO_3)_4+2H_2S+1/2O_2 \rightarrow FeS_2+CaMg(CO_3)_2+CO_2+2H_2O$

铁白云石　　　　黄铁矿　白云石

(6) $2(Fe,Mg)_7Si_8O_{22}(OH)_2+7H_2S \rightarrow Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2+7FeS+8SiO_2+8H_2O$

铁闪石-镁直闪石　　　镁直闪石　磁黄铁矿　石英

(7) $(Fe,Mg)_7Si_8O_{22}(OH)_2+KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2+2CaCO_3+3H_2S \rightarrow$

铁闪石　　　绢云母　　　方解石

$KCa_2(Fe,Mg)_4Al_3Si_6O_{22}(OH)_2+3FeS+5SiO_2+4H_2O+2CO_2$

钙镁闪石　　磁黄铁矿　石英

(8) $(Mg,Fe)_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8+KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2+3SiO_2+2Ca(Mg,Fe)(CO_3)_2+O_2 \rightarrow$

绿泥石　　绢云母　　　石英　白云石

$(Mg,Fe)_3Al_2Si_3O_{12}+KCa_2(Fe,Mg)_4Al_3Si_6O_{22}(OH)_2+4H_2O+CO_2$

石榴子石　　钙镁闪石

4. 原岩为花岗质岩石

(1) $4(Na,K)AlSi_3O_8+2H^+ \rightarrow NaAlSi_3O_8+KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2+6SiO_2+2Na^+$

碱性长石　　　钠长石　绢云母　　石英

(2) $40(0.9NaAlSi_3O_8+0.1CaAl_2Si_2O_8)+2KAl(Mg,Fe)_3Si_3O_{10}(OH)_2+6H_2O+4CO_2 \rightarrow$

斜长石　　黑云母

$34NaAlSi_3O_8+4KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2+(Mg,Fe)_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8+4CaCO_3+4SiO_2+2Na^+$

钠长石　绢云母　　绿泥石　　　方解石　石英

二、海水-玄武岩的相互作用

海水的盐分主要是NaCl，水的主要供给源是大气降水（雨水、河水），显然这两者在盐度上有区别，在成分上和所含的离子种类上也有所不同（表7.1）。现代海水的成分相当稳定，至少其中一些元素（Na、Mg、Ca、K、Cl）的比例是恒定的。研究表明，不仅现代海水的成分是稳定的，而且在过去的500Ma年中也是十分稳定的，显然，在海水中发生了一些重要的缓冲反应，这些反应在长期的地质过程中一直持续着，并且使海水成分相对稳定。但是海水也与其中的岩石进行着相互作用。

图7.3所示为玄武岩与海水的相互作用，分为以下四种情况：

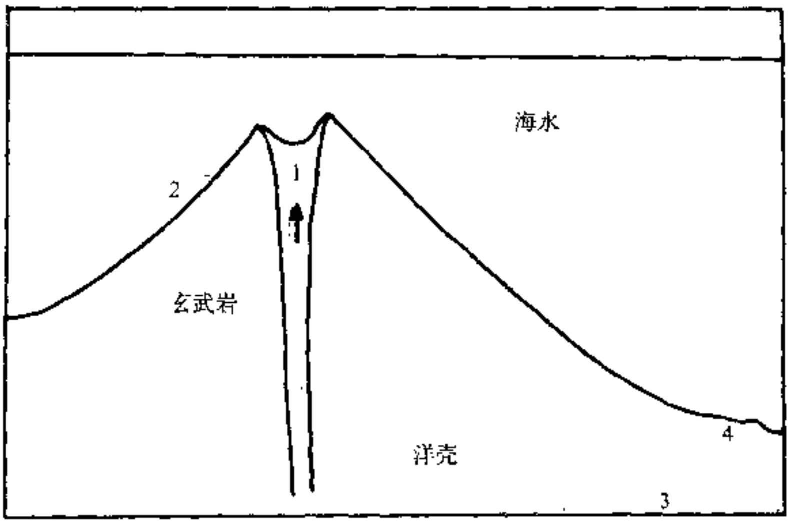


图7.3 大洋玄武岩与海水相互作用的四种情况

1 高温（>100℃）	低的海水通量	扩张中心的轴部
2 中温	中等海水通量	扩张中心的两侧
3 低温	低的海水通量	位于海底表面的玄武岩
4 低温	高海水通量	基底玄武岩表面

在这种相互作用中，海水和玄武岩中的元素发生了交换。玄武岩从海水中汲取 Mg，其数量级为1～10g/100ml。Ca 则从玄武岩淋滤出来进入海水。K、Si、B 和 Li 也从玄武岩中淋滤出来，部分进入海水，而绝大部分则就地沉淀变成新的矿物。其它元素如 Na、Fe、Mn、Sr、Ba、Co、Cr、Ni 则视不同的矿物共生组合而发生变化。实验表明，Na 的得失还与水的流量有关，当水/岩石比小于10时，Na 则进入岩石，而大于10时则进入海水。

表7.5列出了玄武岩的变质相及有关矿物。蚀变形成的矿物组合还和海水/岩石比密切相关。根据海底观察、岩芯研究和实验，提出海水流量与矿物共生组合的关系：

水/岩石	矿物共生组合
0～2	绿泥石＋钠长石＋绿帘石＋阳起石
2～35	绿泥石＋钠长石＋绿帘石＋阳起石＋石英
35～50	绿泥石＋钠长石＋石英
>50	绿泥石＋石英

表7.5 玄武岩的变质相以及每个相中所观察到的矿物

相	矿物
海解岩相	绿鳞石，钙十字沸石，皂石，橙玄玻璃，蒙脱石，绿脱石，Fe-Mn 氢氧化物，正长石
沸石相	方沸石，辉沸石，片沸石，钠沸石-中沸石-钙沸石，绿泥石-蒙脱石，皂石
葡萄石-绿纤泥石相	钠长石，阳起石，绿泥石，绿帘石
绿片岩相	钠长石，阳起石，绿泥石，绿帘石，石英，榍石、角闪石，石棉，透闪石，磁铁矿，绿脱石
角闪岩相	角闪石，斜长石，阳起石，石英，白钛石绿泥石，磷灰石，黑云母，绿泥石，榍石

即海水的流量增加时，石英出现，绿帘石、阳起石和钠长石依次消失。

玄武岩与海水这种相互作用，不仅在海底的表面，而且在海底较深部的玄武岩也是如此。表7.6和7.7列出了大西洋中417A 和418A 观察点处的岩芯中得出的结果。在417A 和418A 处的岩石年龄为110Ma，样品取自600m 处的钻孔。表中所给出的结果是从100m 到600m 处的样品。从表中可知岩石失去 Si、Mg、Ca，得到 K、P、H_2O 和 CO_2以及象 Rb、Ba、B、Li 这些元素。在海底打钻600m 深处的玄武岩是属于低温和水流量较小的地方，即属于深部的基底玄武岩。表7.8列出了温度不同时海水与玄武岩相互交换的结果。在低温时岩石净增元素多，但在高温时岩石净增的只有 Mg 和 H_2O，而迁移到海水中去的元素猛增，表明温度高有利于元素从玄武岩中迁移到海水中去。如果考虑到玄武岩与海水作用的整个温度范围，则可以看出：岩石失去的是 Si、Ca、Ba、Li、Fe、Mn、Cu、Ni 和 Zn，而得到的是 Mg、K、B、Rb、H_2O、Cs 和 U、Na。

表7.6 玄武岩和海水相互作用的化学交换

（据 DSDP417A 观察点的资料）

组分或元素	质量上的变化(1) (g/100ml)	年质量交换(2) (g/(ml·a)×10^{-9})	元素通量(3) (10^{14}/a)
SiO_2	−7.1	−23.7	Si −0.22
MgO	−3.0	−10.0	Mg −0.011
CaO	−11.2	−37.3	Ca −0.47
Na_2O	−0.9	−3.0	Na −0.04
H_2O	+4.5	+15.0	K +0.22
P_2O_5	+0.3	+1.0	P +0.008
	(g/100ml×10^{-6})	(g/(ml·a)×10^{-12})	(10^{12}/a)
Rb	+73	+24	+4.23
Ba	+190	+63	+1.10
B	+88	+29	+5.12
Li	+64	+21	+3.70

(1)假定体积恒定，岩石的密度从极少蚀变岩石的2.9变化到2.73g/cm³；(2)假定蚀变在3Ma 中完成；(3)假定200m 厚的这种玄武岩洋壳在3Ma 中参与了这种相互作用

表7.7 玄武岩和海水相互作用的化学交换

（据 DSDP418A 观察点的资料）

组分或元素	质量上的变化(1) (g/100ml)	年质量交换(2) (g/(ml·a)×10^{-9})	元素通量(3) (10^{14}/a)
SiO_2	−7.5	−25.1	Si −0.517
MgO	−2.9	−9.7	Mg −0.258
CaO	−0.8	−2.6	Ca −0.819
Na_2O	+1.0	+3.5	Na +0.115
H_2O	+0.75	+2.50	K +0.092
P_2O_5	+0.015	+0.05	P +0.001
H_2O	+1.5	+4.9	H_2O +0.216
CO_2	+1.4	+4.6	CO_2 +0.202
	(g/100ml×10^{-6})	(g/(ml·a)×10^{-12})	(10^{10}/a)
Rb	+9.5	+3.1	+1.37
Ba	+18.6	+3.1	+2.73
B	+18.2	+6.1	+2.69
Li	+16.4	+5.5	+2.42

(1) 假定体积恒定，岩石的密度从极少蚀变岩石的2.9变化到2.73g/cm³；(2) 假定蚀变在3Ma 中完成；(3) 假定200m 厚的这种玄武岩洋壳在3Ma 中参与了这种相互作用

表7.8 不同温度下玄武岩与海水相互作用时所观察到的化学上的变化*

岩石增加的元素	岩石失去的元素
低温时(<100℃)	
H_2O	Si
K	Ca
P	Mg
Mn	
(Fe)*	(Na)
B, Li, Rb, Cs, U	(Sr)
Cu, Lree, (Ba)	
高温时(>150℃)	
H_2O	Si
Mg	Ca
(S)	K
	Mn, (Fe)
	B, Li, Rb, Cs, Ba, Sr
	(Cu), (Ni), (Zn), (V)

* 括号中元素增加或失去并不明显，可能取决于除温度以外的参数：如氧化还原、水岩比例、硫化物或其它相的存在等等。

表7.5--7.8资料据 Nesbitt (1990)[12]综合

三、花岗岩与地下水的相互作用

很多学者对花岗岩与水的相互作用做过研究。W. M. Edmunds 等人(1985)研究了英国康瓦尔(Cornwall)的花岗岩与地下水的反应，该地区花岗岩中的地下水是一种矿化度高达19.3g/l 的卤水，其温度为52℃左右。W. M. Edmunds 经过地质观察和实验研究，认为这种卤水是由于热的“干”花岗岩与地下水起作用而形成的。他的实验是这样进行的：样品是从花岗岩中打钻的岩芯，取自地下深处2000m 处的花岗岩，把这种岩石加热，用地下水与其进行循环(1500h，即二个月左右)，然后对花岗岩和地下水分别进行鉴定和分析。结果发现地下水和花岗岩中的斜长石和黑云母进行了相互作用，其方程如下：

$$K_2(Mg,Fe)_6(Fe,Al,Li)_2(Si_6O_{20})(OH)_2(F,Cl)_2+H_2O+12H^+$$
$$\rightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_4+4H_4SiO_4+2K^+$$
$$5(Na_{0.8},Ca_{0.2})(Al_{1.2}Si_{2.8}O_8)+6H^++19H_2O$$
$$\rightarrow 3Al_2Si_2O_5(OH)_4+4Na^++Ca^{2+}+8H_4SiO_4$$

在 Carnmenellis 及其邻区，分布着四个正在开采的锡矿，均产在 Carnmenellis 花岗岩中。在这四个锡矿的不同深度取地下热水样，同时也对地表浅处的地下水进行取样，然后进行对比(表7.9)。从表中可知这四个开采矿区的地下热水与浅部的地下水相比，有以下特点：

表7.9 Carnmenellis花岗岩中四个锡矿中的地下水成分

	Wellington 矿	Pendarves 矿	Wheal Jane 矿	南 Crofty 矿	浅部	地下水
深度（m）	240	260	300	690	30	41
流速（l/s）	15	0.5	10	3.5	—	—
温度	21.6	21.4	39.5	41.5	10.8	10.5
pH	5.6	6.9	6.4	6.5	4.92	—
Na^+ (mg/l)	125	29	1 250	4 300	14	12
K^+	12	3.1	72.0	180	2.8	4.0
Li^-	3.55	0.06	26.0	125	<0.01	<0.01
Ca^{2+}	93	18	835	2 470	7	13
Mg^{2+}	11.9	5.0	22.0	73.0	2.7	2.4
Sr^{2+}	1.43	0.06	12.8	40.0	<0.06	0.23
HCO_3^-	9	67	21	68	4	9
NO_3^-	11.2	8.3	10	<0.2	2.1	26.0
SO_4^{2-}	275	38	148	145	15	17
Cl^-	287	32	3 300	11 500	25	21
F	0.29	2.90	3.30	2.70	<0.1	0.11
Br	0.9	<0.3	—	43.70	—	
B^{3+}	0.80	<0.1	3.3	11.0	—	
SiO_2	19.2	34.2	28.4	34.2		
Fe^{2+} (Fe^{3+})	43.0	0.62	22.4	4.75	0.280	0.014
Mn^{2+}	2.90	0.30	4.00	4.50	0.031	0.008
Cu^{2+}	0.024	0.002	0.005	0.023	0.004	0.027
Ni^{2-}	0.134	0.007	0.027	0.190	0.002	0.0015
总矿化度	885	230	5 747	19 002	73	105
离子平衡	+1.3	−4.1	+4.2	−0.4	−4.9	−1.3
δD‰SMOW	−35	−38	−31	−29		
$\delta^{18}O$SMOW	−5.4	−5.2	−5.7	−5.2		
^3H (TU)	—	—	6.6	7.4		
^4He	1 360	24	—	21 100		

1. 深部的地下水（240～690m深处）实际上已是一种热卤水，其总的矿化度比浅部地下水高出2～260倍。

2. 相比之下，Na^+无论从含量上，还是从所占百分比上均有明显的增加，另外Ca^{2+}、K^+、Li^+、Mg^{2-}、Sr^{2+}等阳离子也有明显的增加。

3. 阴离子Cl^-含量大大增加，其它阴离子如HCO_3^-、NO_3^-、SO_4^{2-}、F^-也有所增加。

4. 金属离子如Fe^{2+}(Fe^{3-})、Mn^{2-}的含量有很大增加，其它金属离子如Cu^{2+}、Ni^{2+}也有所增加。

这种情况与我们上面讲的Edmunds等人的实验结果十分相似。但我们列出的反应毕竟是简单的化学式，而实际情况要复杂得多。

这种结果也可用实验来证明，一个干的热的花岗岩经过了1008到4032h的水循环（将近半年），其实验后水的分析结果表明，其总的矿化度比原来打进去的水增加了1.8～1.9倍，其pH值增加了2个单位（从7到9）。从组分上的增减来看，Na、Li、Cl、SO_4^{2-}、HCO_3^-、Si和B的含量增加，即这些成分进入溶液，Ca、K、Mg的含量减少，即这些元素结合到矿物中。

第三节　流体的物理化学性质表征

一、流体的状态方程

1. 气体的状态方程

理想气体的状态方程为：

$$PV=nRT$$

式中 P：压力；V：摩尔体积；R：气体常数；T：绝对温度；n：摩尔数（mol）
当 $n=1$时，$PV=RT$

实际气体的状态方程（即范德瓦耳斯方程）则是考虑到实际气体分子占有一定体积和分子之间存在着相互作用力这两个因素。对上述理想气体方程作适当修正得出实际气体的状态方程：

$$(P+a/V^2)(V-b)=nRT$$

当 $n=1$时，$P=RT/(V-b)-a/V^2$
式中 a 为气体分子间相互作用力的一种度量；b 为气体分子所占体积的一种度量。

范德瓦耳斯方程虽然比理想气体方程更接近实际情况，但对于以水为主的流体来说仍有很大的差距，因而我们介绍一下适用于流体的方程。

2. 流体的状态方程

许多学者提出了流体的状态方程，其中以修正的 Redlich-Kwong 方程应用最普遍（简称 MRK 方程）：

$$P=\frac{PT}{V-b}-\frac{a(T)}{\sqrt{T}\ [V(V+b)]}$$

式中 a，b 的含义与范德瓦耳斯方程中的含义相同。当我们知道了流体所属的体系之后，就可以根据 MRK 方程去求出这个体系的 P、V、T 参数，以及密度、盐度、各组分的摩尔数等。

二、体系及相图

1. 一元体系

（1）H_2O

H_2O 普遍存在于地球上，特别是水圈、大气圈和岩石圈中，并且积极参与各种地质作用，特别是成矿作用中，H_2O 是最重要的溶剂和搬运者。

图7.4是水的 P-V-t 相图。图7.5是水的 t-V 相图。图7.6是水的 P-t 相图。从图中可以看出：H_2O 有三相，即气相、液相和固相。H_2O 的三相点的温度为0.015℃（273.16K），压

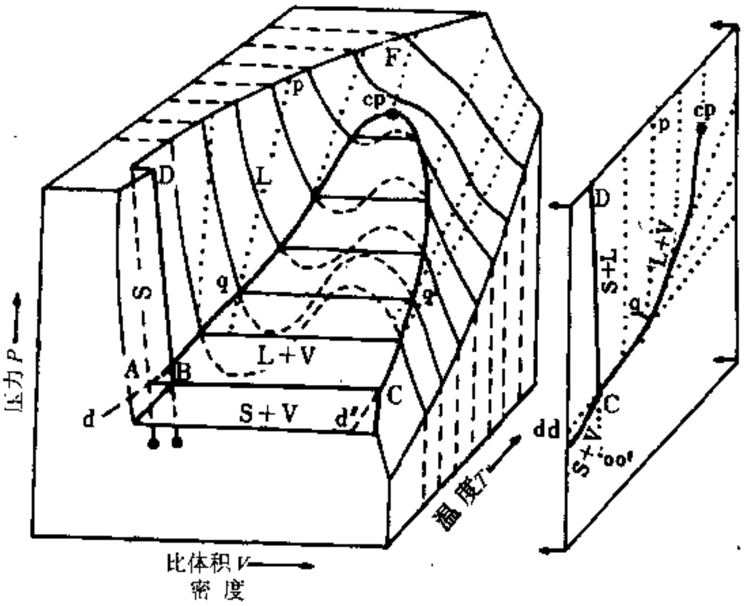


图7.4 H_2O 的 P-V-t 示意相图

图中细实线代表稳定的相平衡线、虚线是理论上的亚稳定相平衡线（在图中呈S形）。粗实线是两相平衡线（即A-B-C-D）。一相的等容线用点线表示（如pq）S为固相；L为液相；V为气相；cp为临界点；C为三相点；F为流体（引自 E. Roedder，1984）[14]。

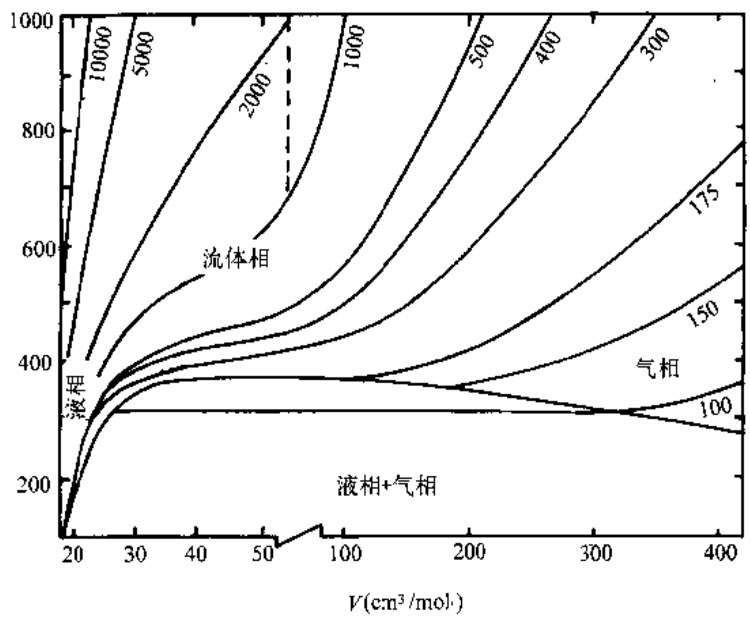


图7.5 H_2O 的温度 t-摩尔体积 V 图

图中的细线及其值为等压线。注意图中的摩尔体积坐标在50～100之间缩短了。引自卢焕章等（1990）[2]。

力为0.00603bar；临界点的温度为374.15℃，临界压力为221.2bar。从图7.5和图7.6我们

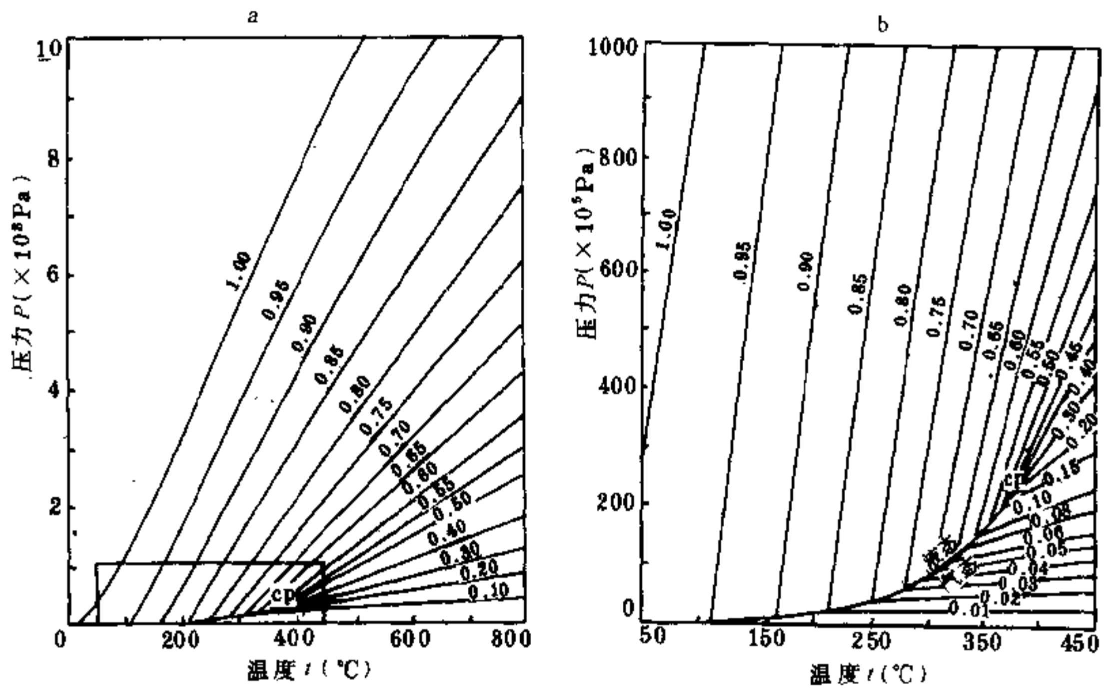


图7.6　H_2O 的 P-t 相图

a 为 H_2O 的 P-t 等容相图，图中线条为等密度线；b 为图 a 中方框部分放大，cp 为临界点

可以根据两个常数（P，t 或 t，V）求出另外的参数 d、V、P 和 f_{H_2O}。一般来说我们是用体系的 P-V-t 来表示整个体系，但这三度空间的图看起来不方便，所以我们常常作出它的切面图，如 P-t、P-V、t-V 图，这样就比较容易表达。

（2）CO_2

与 H_2O 不同，CO_2分子具有四极矩和较大的体积，在化学上显弱酸性。通常各种离子化合物在 CO_2流体中的溶解度很低，但一些碳氢化合物（如甲烷、乙烷）则可以以任何比例与 CO_2相混合。图7.7和图7.8是 CO_2的 P-t 相图。从图中可知 CO_2的三相点温度为－56.6℃，压力小于10bar；临界点温度为＋31.1℃，压力为73.6bar。与 H_2O 的相图一样，如果知道 P、t、V 中的任意两个参数，则可以从图中求出第三个参数，这为了解 CO_2流体在地质过程中的行为提供了理论基础。

2. 二元体系

（1）H_2O-NaCl 体系

H_2O-NaCl 体系是地质过程中最的常见的流体体系之一。虽然在各种地质条件下流体不止含有 NaCl 一种盐，但从流体包裹体的研究，对地下水、地下卤水、油田水和地热水的研究都表明：在大多数情况下 NaCl 是最主要的一种盐类。另外一方面，经过很多研究者的努力，H_2O-NaCl 体系的大量 P-V-t-X 实验资料已经获得，尤其是最近几年来，人工包裹体的研究给出了相当完整的系统相图，这就使得这个体系在流体研究中显得格外重

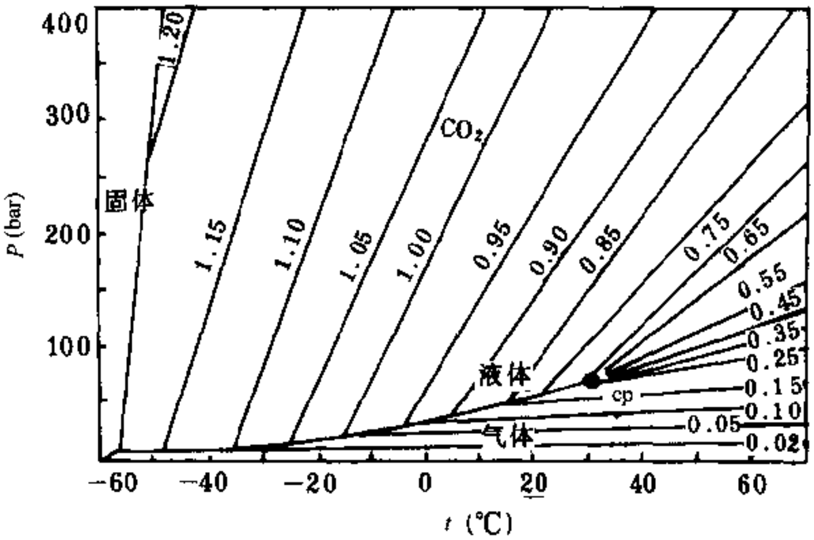


图7.7　低温低压时 CO_2 P-t 相图

表示了一些等容线，其上数字为密度（g/cm^3），cp 为临界点

（根据 Angus 等人，1976）

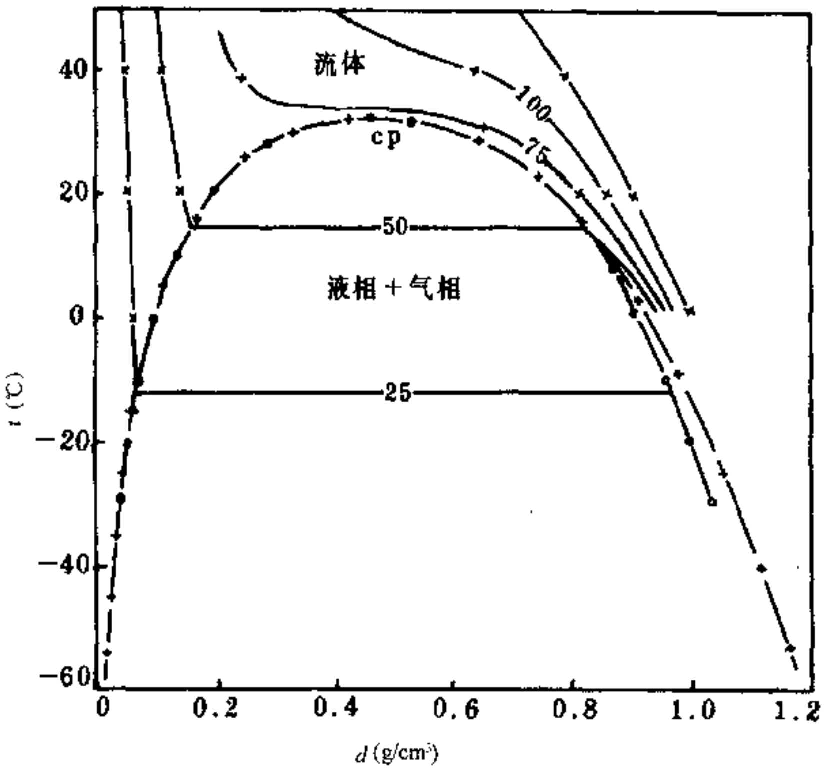


图7.8　低温时 CO_2 体系的 t-d 相图

转引自 Roedder，1984[14]；十字符号资料根据 Plank 和 Kuprianoff，1929；

圆点符号资料根据 Hodgman，1953；等压线资料根据 Kennedy，1954。

d 为密度；线上的数字表示压力（bar）

要。另外在成矿流体研究中相当重要的一个方面——流体包裹体的研究中，均以此体系来求得成矿流体的盐度。

A. 一般性质

在室温时 NaCl 在水中的溶解度小于27wt%，但是随温度升高，NaCl 在 H_2O 中的溶解度增加，直到高温时 NaCl 与 H_2O 构成连续的混合物。许多人测定了温度高达500℃时，沿液-气平衡曲线 NaCl 在 H_2O 中的溶解度。Sourirajan 和 Kennedy（1962）报道了压力直到1 240bar，温度从250～700℃范围内该二元系的液-气两相区和气-固区中 NaCl 的溶解度。Chou 在1986年则作出2.54kbar 和温度为1 000℃时 NaCl 的溶解度。图7.9列出了 H_2O-NaCl 体系的 *P-t-X* 图。图7.10是该体系的低温部分的 *t-X* 剖面。

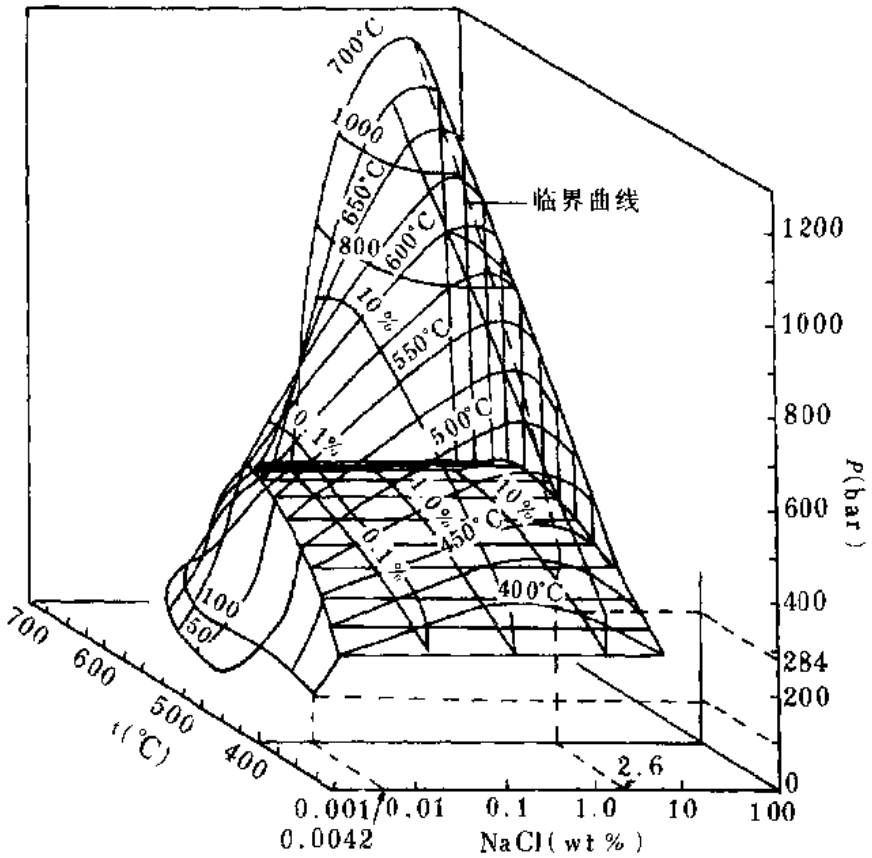


图7.9 NaCl-H_2O 体系的 *P-t-X* 图

（根据 Sourirajan 和 Kennedy，1962；卢焕章等，1990[2]）

H_2O-NaCl 体系是有一个中间化合物的二元共结系。中间化合物是 NaCl·$2H_2O$，即石盐水化物。它在低于0.1℃时通过 NaCl 与 H_2O 反应生成；当温度≥0.1℃时分解（不均匀溶化），图中由 B 点表示，因此在 B 点，石盐、石盐水化物、液相和气相四相共存。BC 是一条含饱和 NaCl 溶液＋气相＋石盐的单变曲线。在快速降温时，石盐水化物来不及在 B 点形成，于是这条单变曲线将与单变曲线 OE（NaCl 溶液＋气相＋冰）汇聚到一个亚稳共结点（冰＋石盐＋液相＋气相）A；而在稳定平衡时，它被共结点 E 所取代，在 E 点冰＋石盐水化物＋液相＋气相四相共存。

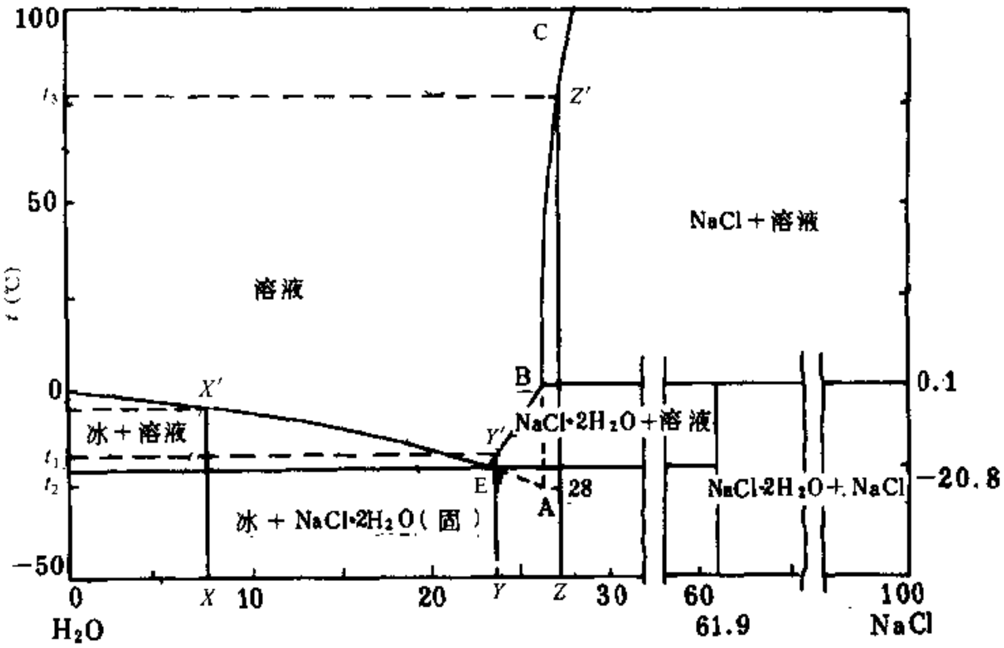


图7.10 在1bar时 NaCl-H_2O 体系的 t-X 相图

所有各相均与气相共存（根据 Roedder，1984）[14]

所有浓度为0～61.9%NaCl 的水溶液在低于－20.8℃时形成冰和石盐水化物两种固相，它们与蒸气共存。升温到共结点时，两种固相开始溶化，产生具有共结点组成的液相，这时冰、石盐水化物、液相和气相共存，温度不变。对于 H_2O-NaCl 体系来说，这个初熔温度可作为鉴别特征。只有当两种固相之一熔化完毕，温度才继续上升，对于浓度小于23.3wt%NaCl 的水溶液，首先熔完的是 NaCl·$2H_2O$，随后温度上升，冰也不断熔化，溶液的组成将沿 EO 线（冰＋L＋V 单变曲线）演变。冰的最后熔化温度对应于 ED 线上的 X 点，即浓度为 X 的溶液的冰点。因此，如果知道了冰最后熔化的温度，即冰点，就可以从该图确定 H_2O-NaCl 体系中的 NaCl 的浓度，或者更精确地按照 R.W. Potter 等人（1978）提出的公式计算 NaCl 含量：

$$Ws=0.00+1.769580-4.2384\times10^{-2}O^2+5.2778\times10^{-4}O^3\pm0.028$$

式中 Ws 是溶液中的 NaCl 重量百分比，O 是冰点下降。

B. 高温时体系的相关系

随着流体中 NaCl 含量增加，临界温度和压力从纯 H_2O 的374℃和221bar 逐渐上升。例如，溶液中 NaCl 含量为5%、11.5%、19.6%、24.8%和26.4%时，临界温度分别上升到425℃、500℃、600℃、675℃和700℃，而临界压力分别为356bar、590bar、922bar、1 163bar 和1 237bar。随着 NaCl 含量继续增加，临界温度还要升高，但临界压力在达到某最高点后便逐渐下降。

Waltber（1984）综合实验资料作出了 H_2O-NaCl 体系的 t-d 图（图7.11）。因此我们知道了温度和压力，便可以从 t-d 图中的等压线上确定共存气相和液相的盐度和比容（密度）。反过来，如果通过包裹体冷冻法或通过加热测定石盐子矿物的熔化温度而确定了流体的盐度，又测定了均一温度，便能从这些图中查到均一时流体的密度（比容）和压力。

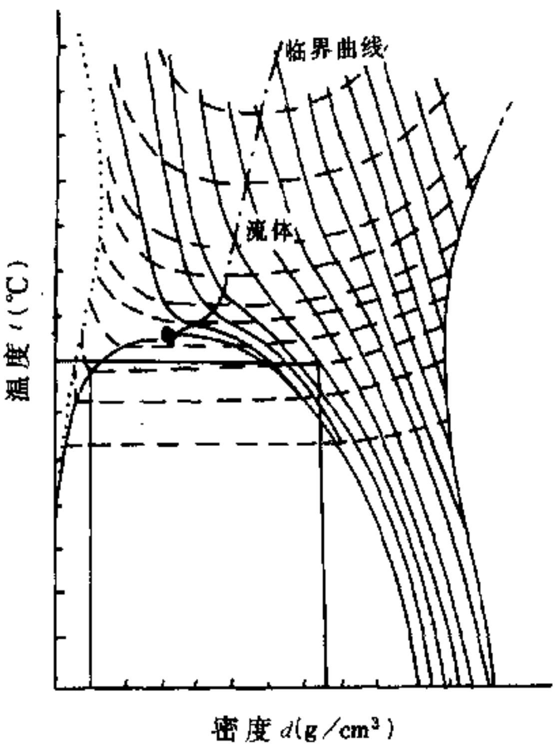


图7.11 H_2O-NaCl 体系的 t-d 图
图中表示等压线（实线）和等浓度（NaCl wt%）线（虚线），
如果已知 t 和 d，即可求出 P 和 X（据卢焕章等，1990）[2]

（2）H_2O-CO_2体系

这是地质上十分重要而又复杂的一个二元体系。象 H_2O-NaCl 体系一样，H_2O-CO_2体系也有一个中间化合物——CO_2水化合物（$CO_2 \cdot 5.75H_2O$）；但不同的是 H_2O-CO_2体系有一个很大的两相不混溶区，具有一条不连续的临界曲线，属于我们讲到的第二类二元体系。

Malinim（1959），Todheide 和 Franck（1963），Tekenouchi 和 Kennedy（1964）通过实验确定了该体系两相不混溶区的界线。Tekenouchi 和 Kennedy 根据实验数据获得 H_2O-CO_2体系的 P-t-X 立体图（图7.12）及其 P-X 和 P-t 投影（图7.13，图7.14）。从图中可见该体系中有一个似鞍形-半圆筒形的不混溶曲面，一直向高压方向伸展开去。曲面内部（即中低温区）是富 CO_2相和富 H_2O 相不混溶区，曲面外部为单相流体区。该不混溶曲面将临界曲线分成两支不连续曲线；下临界曲线从 CO_2临界点（C_{CO_2}）出发，终止在下临界端点，但它非常靠近纯 CO_2的 CP 点，上临界曲线从纯 H_2O 的临界点 C_{H_2O}出发，向低温和高压方向迅速移动，通过温度最低点，然后压力和温度都上升，但温度上升很缓慢。Todheide 和 Franck 提出临界曲线最低点位于266℃，2 450bar 和含41.5mol%CO_2之处，而 Tekenouchi 和 Kennedy 推测最低点在265℃，2 165bar 和31mol%CO_2之处。

在略高于室温和压力小于500bar 时，H_2O 在 CO_2中的溶解度非常小，小于0.6mol%。

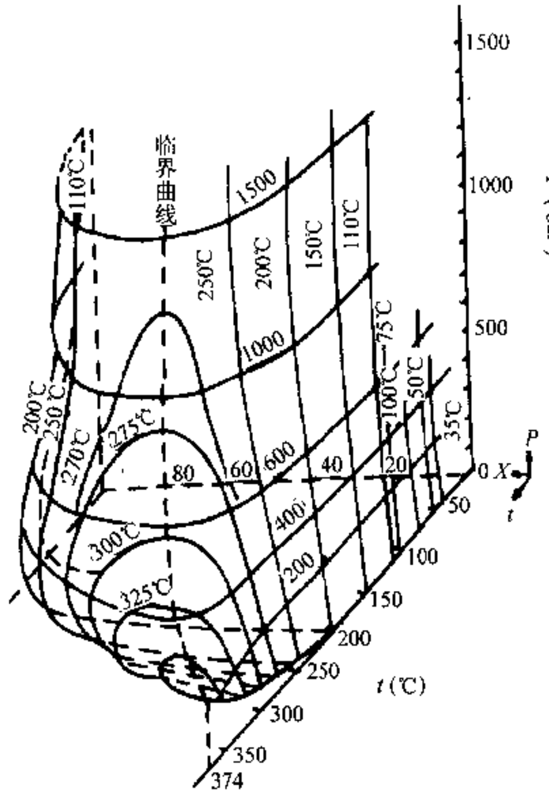


图7.12　H_2O-CO_2体系的 P-t-X 立体图

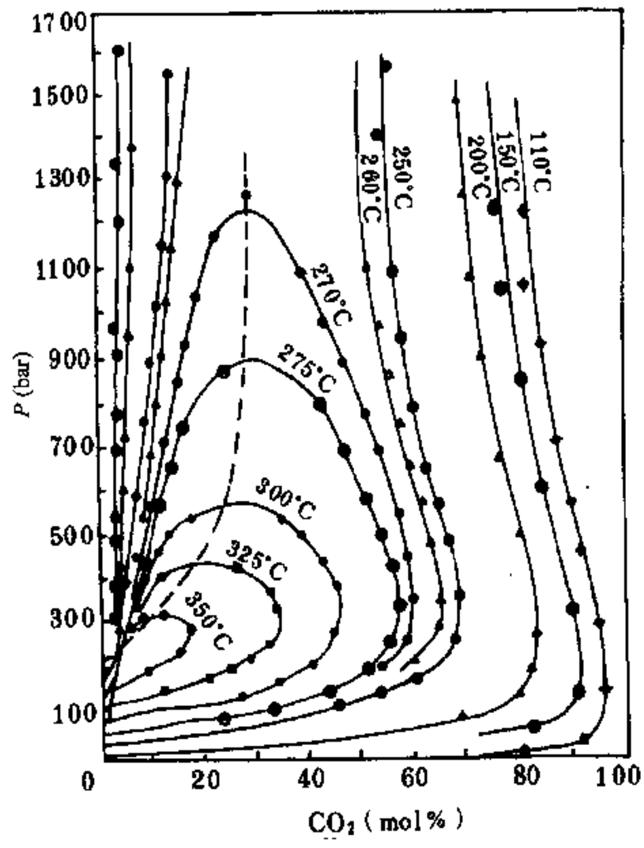


图7.13　H_2O-CO_2体系的 P-X 图

而 CO_2 在 H_2O-CO_2 中溶解度也小于3mol%。随着温度升高，两相不混溶区缩小，直到高温下 H_2O 与 CO_2 彼此完全混溶。

图7.14是 H_2O-CO_2 体系 *P-t* 相图的低温低压部分。图中 A、B 为 CO_2 水化合物的分解曲线，在曲线左边的温压条件下 CO_2 水化合物是稳定的。A 和 B 是两个四相共存不变点：在 A 点，水化合物、富 CO_2 气相、富 H_2O 液相和冰共存；在 B 点，CO_2 水化合物、富 CO_2 液相、富 CO_2 气相和富 H_2O 液相共存。B 点也叫做 CO_2 水化合物的临界分解温压点（+10℃）。

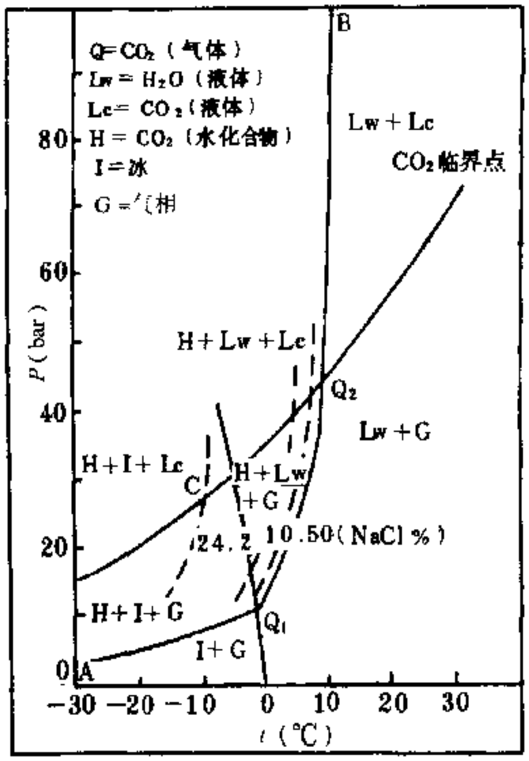


图7.14 H_2O-CO_2 体系的 *P-t* 图

（3）CO_2-CH_4 体系

CO_2-CH_4 体系是地质上常用的另一个二元体系。CO_2-CH_4 与 CH_4-C_2H_6、CO_2-SO_2、CO_2-H_2S 和 N_2-CO_2 体系都属于与 H_2O-NaCl 性质相同的体系，即它们都有连续的临界曲线。图7.15是根据实际资料绘制，A 是 CO_2 的三相点，A_1、A_2 和 A_3 分别是纯 CO_2 的液态，固态

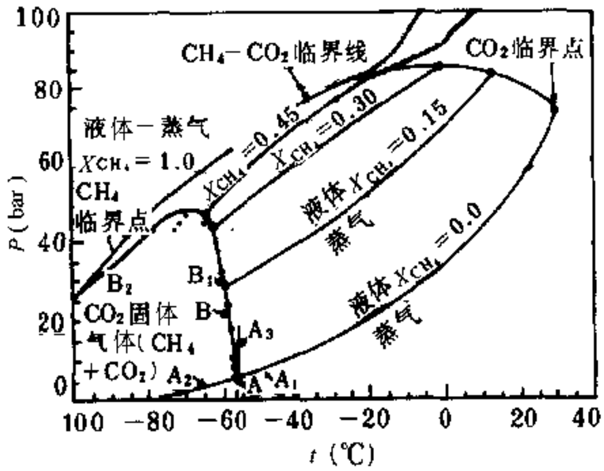


图7.15 CO_2-CH_4 体系的 *P-t* 图

A 是 CO_2-CH_4 体系由实验观察到的相平衡

和固液两相平衡曲线。标有 X_{CH_4} = 0.15、0.30和0.45的三条两相曲线是这些组成流体的气泡点曲线（或沸点曲线）。

另一方面，随着 CH_4 加入 CO_2 中，CO_2 的三相点沿固-液气单变曲线 B 向低温方向移动。在单变曲线上 CO_2 固相、含 CH_4 的富 CO_2 液相和富 CH_4 的气相共存。开始时，随甲烷含

量增加压力升高，当经过最高点（X_{CH_4}=0.45）以后，甲烷含量继续增加时压力降低，直到 CO_2-CH_4体系的四相不变点。

3. 三元体系

（1）H_2O-NaCl-KCl 体系

图7.16是标有等温线的 H_2O-NaCl-KCl 相图［转引自 Roedder（1984）[14]和 Crawford

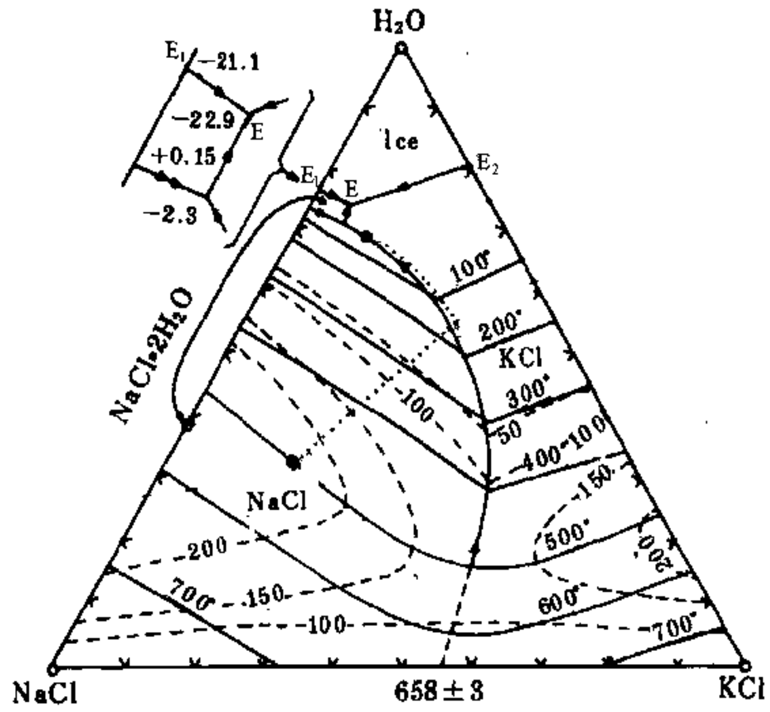


图7.16 H_2O-NaCl-KCl 相图

转引自 Roedder(1984)[14]

(1981)］。图中的几条曲线将三角形分为四个区域，它们是：冰＋溶液、NaCl＋溶液、KCl＋溶液和 NaCl·$2H_2O$＋溶液。图中等温线相当于一些等温切面与各个液面的交线。E_1和E_2分别为 H_2O-NaCl 和 H_2O-KCl 二元系的共结点，E 为三元系共结点（−22.9℃）。在 E 点，冰、NaCl 和 KCl 与液相、气相共存。

在 NaCl-KCl-H_2O 体系中，根据周义民（1986）的研究，他用以下公式来计算 KCl 的浓度：$t=\sum_{i=0}^{6}a_iX_{KCl}^i$

式中 t 是液相的温度℃，X_{KCl}^i是摩尔分数，a_i 是一经验常数，可以从有关表中查出。

周义民在另一篇文章（1983）中用下式计算了石盐的溶解度：

$\ln a_{NaCl}$（L，T，P）＝−19.884−0.001275T−1388/T＋3.2305$\ln T$−0.07574P/T

$\ln\gamma_{NaCl}$（L，T，P）＝（0.7268−695.7/T−0.1217P/T)$(1-X_{NaCl})^2$

式中 L 表示液相，T 的单位为 K，γ_{NaCl}为活度系数。

所以从上面两式中可以得出 a_{NaCl}、T、P 之间的关系，同时也可以绘出图来。

(2) H_2O-CO_2-NaCl 体系

矿物中包裹体研究的许多证据表明，范围宽广的各种地质环境中存在的流体是从稀的水溶液到饱和盐水溶液。这种流体可以近似地用 H_2O-CO_2-NaCl 体系来表示。最主要一点是它比 H_2O-NaCl 体系或 H_2O-CO_2体系更有代表性，并且在性质上与二元体系有很大不同。

H_2O-NaCl-CO_2体系的一个主要特征是在该体系中存在一个范围广的不混溶区，这是因为 NaCl 与 CO_2的互溶程度极低。同时，当出现两个不混溶相（液相和"气相"）时，液相中富含 H_2O 和 NaCl 而贫 CO_2，"气相"中富含 CO_2而贫于 NaCl，显示出这三种组分在两相之间明显不同的分配。

实验研究表明(Takenouchi and Kennedy,1965)，对一定浓度的 H_2O-NaCl 溶液来说，CO_2在其中的溶解度随温度和压力的升高而增加；而在--定的温度和压力下，CO_2在水溶液中溶解度则随着 NaCl 浓度的增加而降低(盐析效应)，在150℃时降到最低，随后又升高。

第四节　成矿流体

一、岩浆热液及其成矿作用

岩浆热液是由岩浆和硅酸盐熔融体在其结晶分异过程中形成的流体。这种流体可以是从岩浆直接分异出来，也可以是岩浆结晶分异过程中形成的流体的总和。换句话说是既包括了岩浆分异出来的，也包括了一些与岩浆分出的热液相平衡的周围岩层的水（这部分从量上来说占很小一部分）。

1. 岩浆热液的成分和主要的热力学性质

从岩浆直接分异的热液的成分有很大的变化，本节主要以花岗质（长英质）岩浆为例。从岩浆喷发-火山作用所喷出的气体的成分（表7.10）可以看出喷出的气体中84％是

表7.10　夏威夷 Kilauea 火山1983年1月喷出的气体的成分(体积％)

采集时间	1月17日	1月18日（1）	1月18日（2）	平均值
H_2O	85.2	84.8	82.9	84.3
CO_2	3.16	2.33	2.94	2.81
CO	0.068	0.078	0.084	0.088
H_2	0.85	0.62	0.86	0.78
总 S（以 SO_2表示）	9.58	11.3	12.3	11.1
H_2S	0.53	0.39	0.49	0.47
HCl	0.32	0.21	0.20	0.24
HF	0.26	0.26	0.26	0.26

（据 Nesbitt，1990）[2]

H_2O，其次为 SO_2和 CO_2。另外一种是混合的热液，可能具有地下水加入的地热体系的热液成分。我们在这里着重比较 H_2O 之外的气体成分。地热深井中的气体，除 H_2O 之外主要为 CO_2，其次为 H_2S 和 (N_2+Ar)。Henley (1984) 在 CO_2-Cl^--SO_4^{2-}图上列出了地热水和其它地壳中流体的成分，表明与岩浆作用有关的热液是属于富含 Cl^-和 CO_2的水。流体包裹体中古流体的测定（表7.11），其主要的离子为 Cl^-、HCO_3^-、Na^+、Ca^{2+}、K^+、Mg^{2+}和 SO_4^{2-}。因而从成分上看，这种热液可能属于 NaCl-HCO_3-SO_4^{2-}-SiO_2体系。

表7.11　流体包裹体的成分

岩石	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}
伟晶岩	10.4	8.2	3.64	30.06	26.94	61.00	20.74
Li-伟晶岩	64.4		12.61	26.86	81.56	175.74	-
Li-伟晶岩	25.8	-	16.30	37.68	65.24	274.58	-
花岗岩	43	120	-	7	109		52
伟晶岩	120	42	0.6	28	277	-	5
伟晶岩	16	2	-	31	42	-	-

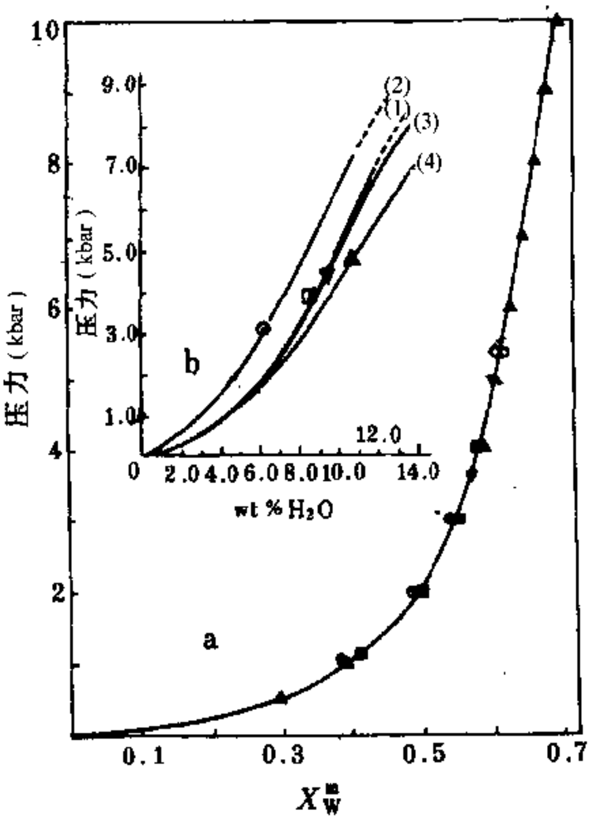


图7.17　H_2O 在硅酸盐熔浆中的溶解度

a 1 100℃时 H_2O 在玄武岩熔浆（正方形），安山岩熔浆（圆圈），Li-伟晶岩熔浆（正三角形）和钠长石熔浆（倒转的三角形）中的克分子数相等的溶解度；b H_2O 在(1)玄武岩熔浆(1 100℃)，(2) 安山岩熔浆(1 100℃)，(3) 钠长石熔浆(700～800℃)和(4)Li-伟晶岩熔浆（660～720℃）中的重量百分比溶解度。资料来源见正文，火成岩熔浆克分子数相等的质量的计算方法见 Burham (1979)[4]

岩浆热液压力的主要范围在1～2kbar 左右，其相应的深度不会超过地下7～8km；温度范围在100～800℃左右。

与广泛的热液活动有关的岩浆中原始的H_2O含量范围一般从2.5wt%到6.5wt%，平均大约是3.0wt%，含水量下限（2.5wt%）是根据普遍呈斑晶产出的普通角闪石或黑云母中H_2O的含量来确定的，而上限（6.5wt%）则是根据2.1kbar左右时H_2O在岩浆中的溶解度所确定的（图7.17）。

尽管H_2O在岩浆中的质量分数很小，但它对岩浆物理化学性质却有巨大的影响。例如在压力为20kbar时，$NaAlSi_3O_8$-SiO_2-H_2O体系中只要加入6.4wt%的H_2O就足以把钠长石的熔化温度降低300℃以上，粘度也降低。如果加入同样数量的SiO_2，则只能把钠长石的熔化温度降低20℃。

长英质岩浆是由硅铝和氧的四面体所组成的，其四面体中的大部分氧原子被相邻的四面体所公用（形成桥）。在闪长岩质熔浆中，大约有90%的氧原子是这样被共用的，在花岗质熔浆中它们实际上是全部被共用。相邻的四面体通过桥的这种连接产生了长石硅酸盐矿物（Burlam，1975）。花岗质岩浆的这种高度聚合作用解释了它们粘度高的原因。由于岩浆中水的存在，两个OH^-代替一个单独连接的O^{2-}而使桥氧被破坏：

$$H_2O(f)+O^{2-}(m)\rightarrow 2(OH)^-$$

式中f代表水溶液相，m代表熔浆相。

另一种可能是含有四面体配位的三价阳离子（例如Al^{3+}），需要一个H^+而成为四面体配位、并达到电荷平衡，因为：

$$H_2O(V)+O^{2-}(m)+Na^+(m)\rightarrow OH^-(m)+ONa^-(m)+H^+(m)$$

这种反应破坏了氧桥，导致岩浆的粘度降低、如果反应向右方进行，则有可能分出H_2O相来。

2. 从岩浆分异出热液的证据

（1）流体熔融包裹体

岩浆与热液是两个截然不同的体系，在热力学相图上可简单地用SiO_2-$Na_2O+K_2O+Al_2O_3$-$CaO+MgO+FeO+TiO+P_2O_5$和$NaCl$-H_2O-CO_2两个体系（我们在这里把NaCl看作溶于H_2O中的盐的总浓度）来表示，它们一个是硅酸盐熔体，另一个则是水体系。如果要证明岩浆分异出热液，关键是要证明存在一个过程，在这个过程中硅酸盐熔融体与其分异出来的流体共存。这个过程的代表，就是流体熔融包裹体。

流体熔融包裹体是在岩浆分异出流体的过程中被捕获在矿物中的，它既具有硅酸盐熔融体，又具有流体的成分，因而得名。经过这几年的研究，现在认为流体熔融包裹体可能有以下几种（图7.18）：

第一种：在室温时可见到在熔融包裹体中有气相和液相（常见为水溶液相和水蒸气相，有时只见一个硫化物球），或者是一个很大流体相，但稍加冷却可分出气液两相（图7.18Ⅰ）。这种包裹体见于西藏地区火山岩和花岗岩中，以及南极罗斯岛地区的玄武岩和Manitoba的Tanco伟晶岩中。

第二种：在室温时可见熔融包裹体与流体包裹体共存，且为同一成因（图7.18Ⅱ）。这种情况表明，当包裹体捕获时，流体已从岩浆中分出来，成为几个小球，而分别捕获于正在生长的晶体中，这种包裹体见于月岩和夏威夷的玄武岩（Roedder，1984）[14]，南极罗斯岛地区的玄武岩和我国某斑岩铜矿中也可见到。与熔融包裹体共存的流体包裹体

可以是 CO_2（见于月岩和玄武岩），也可以是其它气体包裹体和含 NaCl 子矿物的包裹体，作者推测也可能存在低盐度的水溶液包裹体与熔融包裹体共存的现象。

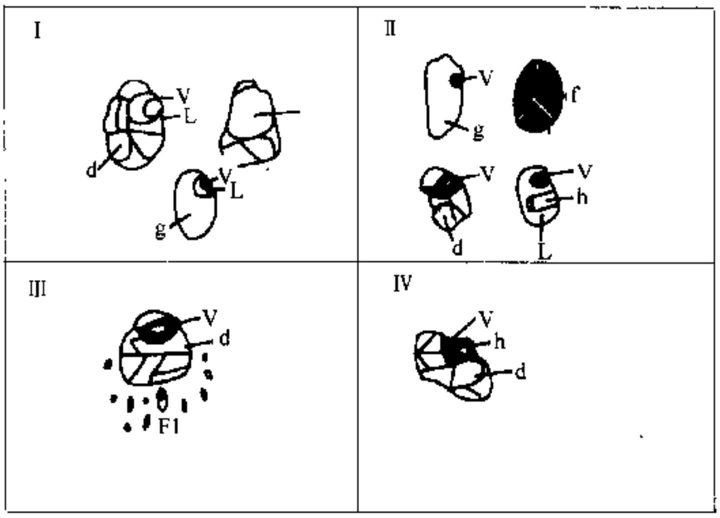


图7.18　四种类型的流体熔融包裹体

Ⅰ 在室温时可见熔融包裹体有气液两相（盐水溶液）或一个很大的流体相，但在冷冻试验中可见气液两相，L 为液相，V 为气相，f 为流体相，d 为子矿物，g 为玻璃；Ⅱ 玻璃质熔融包裹体与流体包裹体共存，h 为石盐；Ⅲ 熔融包裹体周围分布着小的流体包裹体（Fl）；Ⅳ. 熔融包裹体中含有可溶性石盐子矿物和气体相

第三种：在熔融包裹体的周围有许多细小的水溶液包裹体（图7.18Ⅲ）。在高倍镜下仔细观察，有时可见到这两类包裹体之间由微细的裂隙连接着。这类包裹体见于华南花岗岩和斑岩铜矿的石英斑晶中。

第四种：含易溶盐（NaCl 等）和气相的熔融包裹体（图7.18Ⅳ）。加热时易溶盐和气相会成为流体，这种包裹体见于华南花岗岩（晶洞花岗岩）和南极玄武岩中。

以上叙述的四种类型基本上是根据室温时的相态和产状来区分的。

从岩浆分异出来的流体的成分，从现有的材料来看可能有三种：

1）盐水溶液：盐度从高到低变化很大，高者达60%，低者只有百分之几。这种流体见于花岗岩、斑岩、伟晶岩和流纹岩的流体熔融包裹体中。

2）CO_2流体（有时含5%左右的 H_2O），见于玄武岩和月岩中。

3）硫化物球滴，见于超基性岩中。

从流体熔融包裹体的研究可以看出不同成分的原始岩浆，其分异出的岩浆热液是不一样的。

（2）似伟晶岩

从岩浆演化到热液的另一个证据是在许多含 Nb、Ta、W、Sn、Mo、Bi 花岗岩中顶部存在似伟晶岩。在似伟晶岩中可见到几个带，如块体石英带、石英长石带和细晶岩带，有时在底部可见到由长石和石英组成的条带。这种似伟晶岩带在中国的南岭地区，在加拿大和美国的许多 Mo、Bi、Sn、W、Nb、Ta 矿床中均可见到。Kirkham 和 Sinclair（1987）总结了世界上这种似伟晶岩的分布，据他们报道共有52处存在似伟晶岩的现象。

新近对新疆3号脉体伟晶岩的研究也发现了条带褶皱状石英层和流体熔融包裹体，这就证明了的确存在岩浆分异出来的热液。同时还发现似伟晶岩和伟晶岩本身也是在岩浆热液的过程中形成的。

二、变质流体

1. 变质流体的主要特征

在变质作用过程中因脱水作用（或者叫去挥发份作用）而产生的流体叫变质流体，这种流体有以下几个特点：

1）从成分上来讲，变质流体主要是 H_2O-CO_2型的流体，这种流体的成分变化很大，其盐度一般小于3wt%，但 CO_2的密度在高变质岩相中的流体中可高达1.23g/cm³。

2）从成分上讲，这种变质流体实际上存在二个端元：即 H_2O 和 CO_2，在低变质岩相中产生出的流体富含 H_2O，而在高变质岩相中产生的流体则以 CO_2为主。

3）变质流体的成分除取决于变质程度外，还取决于去挥发份的原岩的成分，如原岩为碳质沉积岩，则可以产生富含 H_2O-CO_2的流体，如原岩为蒸发岩，则可产生富含 NaCl 的卤水。

4）从一定变质相中产生的流体，可能与原来的岩石组合是相平衡的，但与其它周围的岩石则并不呈平衡状态，会发生相互作用从而改变流体的成分。

2. 变质流体的形成——矿物的脱水作用与变质相

在变质作用中，许多原来含水的矿物会脱水，从而形成新的变质矿物组合，含水的矿物和脱水后形成的矿物都看作是与变质流体处于相平衡。地壳中常见含水矿物的脱水反应已从实验方面作了研究，或者用热力学方法进行了计算，其脱水曲线见图7.19。假定

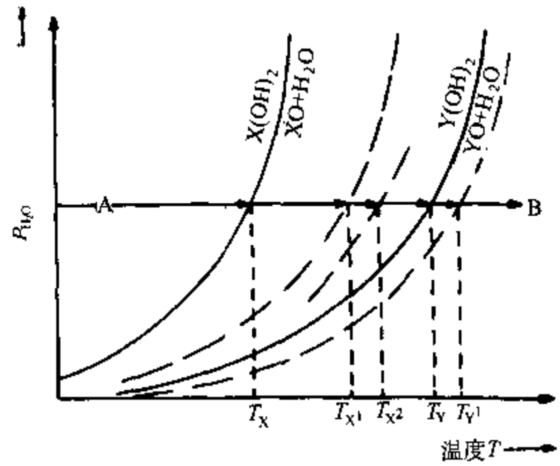


图7.19 含水矿物 $X(OH)_2$和 $Y(OH)_2$的脱水条件

图中 T_X 为 $X(OH)_2$矿物的脱水温度、压力条件；T_Y 为 $Y(OH)_2$矿物的脱水温度、压力条件。如果两者是固溶体，则 T_X'、T_Y' 为其脱水时的温度、压力条件

有一含水矿物 X·H_2O 放在一个盛有 H_2O 的带活塞的密封容器中，其压力由活塞来控制，

并且缓慢加热，其中的化学键水会全部释放出来，例图7.19中：$X(OH)_2 \xlongequal{\triangle} XO + H_2O$ 和 $Y(OH)_2 \xlongequal{\triangle} YO + H_2O$。

大多数脱水反应是吸热反应，当脱水时它们吸收热。大多数脱水反应的脱水热 H 在 10kcal/lmolH_2O 左右，这个热值与岩石中的热流和热产物来比是相当大的量。实验证明成分与花岗岩相当的岩石在脱水时会失去大约2wt%的水。

一个变质岩相是一个变质的矿物组合，在空间上和时间上不断重复而且在矿物组成和化学组合之间有一个恒定的可预测的关系。这种变质岩相不是一个矿物也不是单一的矿物组成，而是一个完整的矿物组合的天然组合。以基性火成岩如玄武岩、辉长岩的变质作用为例，说明变质相和流体的产生过程。

新鲜的玄武岩和辉长岩主要由斜长石（An50～An65）和辉石-顽辉石组成，此外，也含有橄榄石(Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4)、紫苏辉石（$MgSiO_3$-$FeSiO_3$）和尖晶石（$MgAl_2O_4$-$FeAl_2O_4$)等。靠近地表时，岩石要与大气圈、水圈达到平衡，从而发生水化和氧化。在低温和浅处可以形成沸石组合的矿物，斜长石被沸石共生组合所代替：

$NaAlSi_3O_8 + H_2O \rightarrow NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O + SiO_2$

钠长石　　　　方沸石　　　　石英

$CaAl_2Si_2O_8 + 3H_2O \rightarrow CaAl_2Si_2O_8 \cdot 3H_2O$

钙长石　　　　钙沸石

$CaAl_2Si_2O_8 + 2SiO_2 + 4H_2O \rightarrow CaAl_2Si_4O_{12} \cdot H_2O$

钙长石　　　石英　水　　浊沸石

如果 P_{CO_2} 存在并达到中等，则方解石＋粘土矿物(如高岭石 $Al_2Si_2O_5(OH)_4$)可以代替钙沸石。含铁-镁的顽辉石趋向于被绿泥石类的矿物[$(Mg,Al,Fe^{3+}Fe^{2+})_{12}(Si,Al)_8O_{20}(OH)_{16}$]所交代，橄榄石可能被蛇纹石所交代，但在低温下可能发生氧化作用，使辉石和橄榄石矿物被磁铁矿所交代，例如：

$$3Fe_2SiO_4 + O_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 + 3SiO_2$$

橄榄石　　　磁铁矿　石英

同时 CO_2 也可加入而使斜长石形成方解石。顽辉石加 CO_2 可以形成方解石或者白云石，这种例子可在活动的造山带和海底玄武岩的蚀变中见到。

从各种变质岩地区的基性蚀变可以看到完全不同的蚀变矿物组合。在现代的地热系统中，例如在新西兰的 Wairakei、加利福尼亚的 Salton Sea、冰岛的 Reykjanss 可以看到沸石相被葡萄石-绿纤石相所交代。

温度、压力等物理化学条件发生变化会导致一系列的变质作用，形成不同的变质相。在沸石-葡萄石-绿纤石转换中所见到的是，所有的沸石相消失而形成了钠长石和含钙的硅酸盐矿物，例如固体的沸石与 SiO_2 起反应形成钠长石，从而放出 H_2O。

$$NaAlSi_2O_6 \cdot 2H_2O + SiO_2 \rightarrow NaAlSi_3O_8 + 2H_2O$$

方沸石　　　　　　　钠长石　水

而含钙的沸石逐步脱水，如：

$$CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 4H_2O \rightarrow CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 2H_2O + 2H_2O$$

浊沸石　　　　　　斜钙沸石

$$2CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 2H_2O \rightarrow CaAl_2Si_3O_{10}(OH)_2 + Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 3SiO_2 + H_2O$$

斜钙沸石　　　　　　　葡萄石　　　　　　　　高岭石　　　石英

即斜钙沸石再反应生成葡萄石。

含钙相之间的反应也可形成方解石。因为方解石和含 Al 的矿物在极低 $CO_2/(CO_2+H_2O)$ 比值条件下会取代含钙的沸石。许多低温的含水相其化学组成非常单纯，而且在一个很窄的 P-T 范围内脱水。

葡萄石-绿纤石相组合在区域的变质作用中也可见到。除了葡萄石、钠长石和石英外，其他特征的矿物是：绿纤石$[Ca_4(Mg,Fe^{2+})(Al,Fe^{3+})Si_6O_{23}(OH)_3 \cdot 2H_2O]$，它是含钙相物质与绿泥石起反应的产物；绿帘石$[Ca_2(Al,Fe^{3+})_3Si_3O_{12}(OH)]$，可能是从碳酸盐矿物和磁铁矿或者赤铁矿反应形成的。

在低的沸石和葡萄石-绿纤石相，许多区域变质岩相过渡到绿片岩相。这种绿片岩相岩石分布在许多造山活动带以及从早于元古宙的古老岩石区中。绿片岩相的玄武岩是以绿泥石-钠长石-绿帘石-石英等矿物为特征的，有时也含有方解石、角闪石和阳起石。阳起石和绿帘石常常是绿泥石和方解石或白云石反应的产物。

许多绿片岩相常常或多或少显示出原来物质的重新组合，但是原始的结构常常（当然不是全部）已消失。在脱水作用之后，在地壳浅的地方，水的演化仍然继续着，这时的流体可能主要由 H_2O 所组成，因为在这个条件下碳酸盐与硅酸盐只起有限的反应。

比绿片岩相更高的变质作用中，矿物组合为角闪石相，可以见到各种各样的角闪石。普通角闪石的出现是以牺牲阳起石、绿泥石和绿帘石为代价的，它的矿物组成中有低钙的角闪石，例如直闪石$[(Mg,Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2]$。

有的角闪岩含有斜长石，斜长石又与低钙的角闪石起反应，形成富铁铝榴石的石榴子石和角闪石，斜长石-角闪石-石榴石角闪岩可能代表了其形成压力比绿帘石角闪岩要高得多。

从角闪岩到麻粒岩的转换常以局部和部分熔融为特征。这种局部和部分熔融常见于完全脱水作用之前。部分熔融作用也是脱水作用中的进一步事件。包裹体研究表明，麻粒岩相是与富含各种类型 C 的流体相平衡的（CO 和 CH_4）。除了上面观察到由区域玄武岩变质作用所产生的矿物组合外，在造山带中还可能观察到十分不同的转换作用。在美国加利福尼亚、日本、东印度和阿尔卑斯，低变质程度的沸石相或葡萄石-绿纤石相表明其为蓝闪石片岩相组合。由钠长石、硬柱石蓝闪石和有时有文石为特征的相可能是从沸石相的矿物组合通过下列反应而来的：

$$NaAlSi_4O_{12} \cdot H_2O + SiO_2 \rightarrow NaAlSi_3O_8 + H_2O$$

方沸石　　　　　石英　　钠长石

$$CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 4H_2O \rightarrow CaAl_2Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O + 2SiO_2 + 2H_2O$$

浊沸石　　　　　　硬柱石　　　　　　　　　石英　流体

文石从组成上来说是纯 $CaCO_3$，与低压下形成的方解石成分相同，它可能是沸石与含 CO_2 的流体反应后生成的。

$$CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 4H_2O + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2SiO_2 + 2H_2O$$

浊沸石　　　　　　　文石　　　高岭石　　　石英　流体

在钠长石和绿泥石之间的反应产生出或多或少的含水的蓝色角闪石、蓝闪石。

$$4NaAlSi_3O_8 + (Mg, Fe)_6Si_4O_{10}(OH)_8 \rightarrow 2Na_2(Mg, Fe)_3Al_2Si_8O_{22}(OH)_2 + 2H_2O$$

钠长石　　　　　　　绿泥石　　　　　　　　蓝闪石

阳起石角闪石当其作为一个分离的相或者与蓝闪石呈固溶体溶液时是稳定的。虽然一些水保留在新的矿物组合中，但其中大于50%的水是在从沸石相到蓝闪石片岩相的转变过程中放出来的，这就是我们所说的变质流体。

许多实例表明，流体包裹体成分随变质程度发生有规律的变化。在中级变质岩（角闪岩相）到高级变质岩（麻粒岩相）的边界处，流体包裹体的组成会发生重大变化，从以H_2O为主的流体变为以CO_2为主的流体。

在高级变质岩和深熔岩石中普遍存在富CO_2流体包裹体，这一事实已为世界各地的研究实例所证实。在近地表区以水为主，向深处，在前进区域变质作用期间，H_2O逐渐被CH_4然后CO_2所冲淡；相反，在下地壳和上地幔的流体包裹体中普遍存在着CO_2，仅偶尔混有少量CH_4或N_2。在地壳上部，流体包裹体在某种程度上反映了围岩的组成，如前述与蒸发岩有关的过饱和卤水和与含石墨变沉积岩共存的CH_4，表明存在一种内部缓冲机制。

在变质流体与成矿作用方面已有许多研究。表7.12总结出变质流体的组成。从表中可知其成分主要为H_2O，占80%以上，其次为CO_2，大约占5%～20%，而盐类（以NaCl为代表）含量低于2%。

表7.12　变质流体的成分

样品		测定值			计算值	
		X_{H_2O}	X_{CO_2}	X_{NaCl}	X_{H_2O}	X_{H_2O}
EG2.3k	e	0.79	0.1996	0.0149		
	h	0.81	0.18	0.014		
	i	0.95	0.05	0.009		
					0.84	0.85
EG2.3t	a	0.82	0.17	0.008		
	4	0.86	0.13	0.013		
	5	0.88	0.11	0.010		
	b	0.96	0.04	0.006		

三、热卤水

在许多地质实践中，人们发现在许多矿床的周围既没有岩浆岩，也无变质作用，也就是说无岩浆热液及变质流体存在的可能性。另一方面这类矿床又不是沉积矿床，因为它们虽然分布在一定层位中，但却常呈透镜状、脉状切穿层理。经过长期研究，地质学家把这类矿床定为由热卤水形成的一类矿床。另外，在石油勘探中发现了许多地下热卤水，这

表7.13　我国一些油田卤水的成分（g/l）

成分	大庆油田	胜利油田	大港油田
Na	127.1	676.1	130.0
Ca	1.29	74.26	2.05
Mg	0.75	26.69	0.95

表 7.14　中密西西比地区的富 Pb 和 Zn 的油田卤水的化学组成

样号	SiO_2	Fe	Mn	Pb	Zn	Mg	Ca	Sr	Ba	Li	Na	K	NH_4	Cl	Br	SO_4	T. D. S.	密度(g/cm^3)
1	17	79	47	<2	6	3 920	34 000	1 520	25	49	79 000	7 080	55	198 700	2 040	176	326 400	1.220
2		2		<2	5	1 860	25 300	2 310	10		31 000	5 770		104 000	1 300		171 500	1.119
3	37	320	60	3	18	2 770	44 600	1 770	89	52	63 000	6 150	145	200 400	2 340	128	321 600	1.222
4	35	318	60	4	17	2 790	47 300	1 780	100	52	65 000	6 080	112	197 700	2 300	143	323 500	1.222
5		315	52	5	19	2 960	45 900	1 740	110	51	63 200	6 100	119	196 100	2 320		318 800	1.220
6		104	16	<2	43	1 360	16 800	666	29		52 400	551		115 300	750		187 900	1.129
7		105	19	<2	46	1 460	17 700	672	19		52 100	636		116 400	770		189 900	1.130
8		120	15	11	87	1 530	20 000	702	23		53 000	243		126 300	810		202 800	1.137
9	37	3	3	<2	6	3 610	39 200	3 340	18		53 800	4 430		166 200	2 000	232	272 500	1.188
10		114		15	79	1 660	22 200	700	21		52 100	519		121 600	920		202 800	1.140
11		166		32	141	1 780	25 800	899	13		53 300			140 800	388		223 200	1.151
12	42	181		28	143	1 770	27 600	962	24		54 200	485		143 600	1 090	248	230 000	1.155
13	45	298		80	300	1 730	36 400	1 110	61		59 500	538	39	158 200	870	310	258 900	1.181
14	44	309		65	291	1 210	30 000	1 620	103		78 400	856		176 700	930	41	290 300	1.194
15	30	335	110	23	108	2 550	41 200	1 360	20	12	54 200	863	39	169 000	1 680		271 400	1.185
16		74	73	<2	43	3 740	55 600	1 620	75	31	58 300	2 030	95	203 300	2 200	121	327 100	1.224
17			18	<2	<2	2 720	32 600	1 730	25	85	69 500	8 520	208	184 200	1 820		302 400	1.204
18			15	<2	<2	2 620	32 800	1 740	20	83	69 000	10 100	172	184 400	1 900		302 800	1.203
19		278	6	10	575	1 150	13 200	422	20	9	47 300	595	31	103 200	950		167 700	1.116
20	20	68	63	2	34	2 290	29 500	859	30	2	49 900	161	19	138 400	1 090	53	222 600	1.152
21		63	73	3	28	2 510	30 700	902	20	2	50 100	174	22	140 100	1 060		226 000	1.154
22	22	121	110	16	110	2 550	37 200	1 060	40	2	48 800	625	8	150 500	1 290		242 300	1.165
23		433	94	24	84	3 230	15 000	1 390	50	18	59 700	1 340	109	182 100	2 140		295 600	1.199
24		3		<2	4	574	5 060	412	<5		40 100	343		71 520	242		118 200	1.077
25	26	4		<2	4	582	4 140	419	5		40 100	333		71 900	226	301	117 700	1.076
26		76		<2	12	1 640	16 800	718	18		53 700	750		118 500	972		193 100	1.135
27		68		<2	12	1 650	16 700	770	17		54 200	727		122 000	800		196 900	1.133
28		145	70	<2	26	2 250	25 800	1 130	32		54 400	708		138 900	1 090		224 500	1.154
29		171	52	26	126	2 150	28 900	1 800	55		53 900	888		141 600	926		230 400	1.160
30		128	43		26	2 200	19 300	1 100	34		53 600	649		123 100	790		200 900	1.136
31		98	8	<2	5	2 970	30 600	1 300	66		46 500	6 800		141 700	2 090		232 000	1.163

续表 7.14

样号	SiO_2	Fe	Mn	Pb	Zn	Mg	Ca	Sr	Ba	Li	Na	K	NH_4	Cl	Br	SO_4	T.D.S.	密度(g/cm³)
32		5	3	<2	7	3 010	37 400	1 770	85		52 400	5 980		159 700	2 010		262 200	1.182
33	83	5	3	<2	5	2 480	25 700	1 040	88		29 200	3 830		103 300	1 550	276	167 100	1.118
34		3	6	<2	7	3 410	37 700	1 610	144		52 000	6 080		156 900	1 970		259 600	1.176
35		2		<2	9	611	6 520	2 640	38		82 800	8 000		148 900	1 390		250 800	1.160
36		490	48	<2	64	1 840	26 800	1 390	17		57 200	545		140 800	942		230 100	1.160
37	38	123	61	32	180	2 220	29 900	1 750	56		58 200	916		150 300	1 090	82	244 700	1.168
38	62	210	48	28	141	1 630	26 500	1 750	48		54 000	979		139 300	786	249	225 300	1.154
39	59	338	65	44	217	1 830	28 800	1 820	56		61 100	854		150 700	1 070	80	246 700	1.169
40	29	95		11	61	1 570	19 900	789	24		57 100	851		125 600	868	182	206 800	1.139
41	35	241	66	79	173	2 230	32 100	2 020	51		59 900	704		154 700	1 110	168	253 200	1.173
42		151	344	<2	48	1 470	25 000	477	110	28	29 000	3 030	47	99 100	1 660		160 300	1.111
43		?		?	?	?	27 300	1 070	14	23	53 200	635		144 900	1 160		230 500	1.174
45		?		?	?	1 380	23 200	1 150	17	21	45 000	435		122 500	1 060		195 200	1.165
46		160		12	80	1 660	19 600	825	23	14	55 700	735		126 200	928		205 900	1.133
47		148		17	59	1 630	19 500	810	29	11	57 400	776		128 400	875		209 600	1.137
48		365		40	205	2 240	30 000	1 940	29	33	62 500	749		160 500	1 220		259 700	1.135
49		23	20	<2	11	3 300	28 100	1 230	<20	18	60 400	1140	39	156 700	1 500		253 400	1.173
50		125	22	<2	8	3 510	31 800	1 300	20	36	60 900	1 610	48	161 600	1 550		262 500	1.179
51	16	163	13	<2	12	3 560	31 800	1 410	<20	31	62 300	2 080	49	167 700	1 800		270 900	1.185
52		123	17	<2	7	3 700	31 800	1 430	<20	36	64 000	2 850	70	173 800	1 740	362	279 500	1.190
53		113	22	<2	5	3 700	32 600	1 500	<20	39	65 400	3 000	93	175 400	1 860		283 700	1.194
54	19	95	18	<2	4	3 780	33 000	1 580	20	38	65 300	2 720	65	17 700	1 800	266	285 400	1.193
55		60	12	<2		3 520	31 800	1 360	<20	33	60 600	2 610	60	167 300	1 740		269 000	1.186
56		379		<2		3 650	32 600	1 490	20	57	64 300	5 600	172	174 200	1 980		284 400	1.188
57		345		51	257	2 180	30 500	2 320	98	26	65 000	970		163 900	1 260	1	266 700	1.174
58		385		57	260	2 310	34 800	2 300	125	28	63 500	815		166 400	1 160		271 900	1.175
59		285		35	215	2 150	30 800	2 400	<20	24	60 300	950		156 900	1 080		255 100	1.171
60		468		57	251	2 200	34 300	2 450	143	30	70 500	960		181 900	1 210		294 200	1.190
61		434		63	257	2 140	32 800	2 410	135	27	67 700	1 090		164 200	1 180		272 200	1.182
62		338		40	290	3 220	41 200	2 620	90	19	63 000	1 410		181 100	1 550		294 700	1.182

续表 7.14

样号	SiO_2	Fe	Mn	Pb	Zr	Mg	Ca	Sr	Ba	Li	Na	K	NH_4	Cl	Br	SO_4	T. D. S.	密度(g/cm³)
63		318		68	271	2 650	33 900	2 250	66	19	68 500	940		167 900	1 550		278 200	1.181
64		325		68	296	2 430	33 700	1 900	59	20	64 500	1 020		171 400	1 370		276 900	1.284
65		440		106	320	2 760	30 800	2 310	59	18	77 800			193 800	1 510	26	309 700	1.204
66	34	294	102	96	342	2 400	36 500	2 260	109		76 200	979		193 400	1 510	3	313 900	1.207
67		420		111	357	2 680	37 700	2 260	59	18	79 100	860		194 600	1 510	15	319 500	1.207
68	35	298	105	101	367	2 410	37 700	2 290	109		76 200	905		190 100	1 510	64	311 800	1.209
69	26	363	181	69	216	3 510	51 100	2 340	79		58 300	1 040		185 900	1 940	42	304 800	1.215
70	27	341	158	62	259	3 240	74 800	2 260	86		58 600	900		186 500	2 040	79	302 000	1.208
71		85		27	134	2 180	26 000	1 370	43		55 800	830		139 700	1 070		227 100	1.157
72		180	67	30	152	2 570	34 700	2 060	43		57 700	1 000		156 400	1 160		255 900	1.178
73		190	60	28	120	2 380	34 700	1 910	38		56 900	913		158 100	1 170		256 400	1.177
74		224	83	49	204	2 460	36 100	2 090	72		56 400	882		161 300	1 290		261 000	1.179
75		204	74	40	184	2 490	35 600	2 000	70		55 200	960		161 800	1 290		259 800	1.177
76		192	74	43	194	2 330	33 000	2 150	87		55 600	1 030		156 100	1 210		251 800	1.173
77		214	57		157	2 370	34 700	2 340	107		56 900	1 170		156 100	1 090		255 000	1.174
78		281	72	36	185	2 380	35 200	2 360	105		56 100	1 320		159 100	1 190		258 100	1.177
79		211	65	28	143	2 410	36 100	1 880	42		57 100	917		156 100	1 230		256 200	1.177
80	53	245	59		19	2 650	45 600	1 670	80	64	65 100	7 640	88	185 700	2 260	94	321 000	1.219
81	45	414	59	3	19	2 840	47 200	2 190	80	63	66 700	7 860	156	207 400	2 220	36	337 100	1.229
82	59	20	21			3 070	46 100	1 330	80	55	55 400	9 000	104	188 300	2 140	143	305 500	1.209

据 Carpenter A. B. 等,1974。

种热卤水与石油的生成有明显的成因联系。在世界上许多地方均分布有卤水，例如在大洋中脊、加利福尼亚的萨尔顿海以及许多油田，均存在高盐度的卤水。最令人感兴趣的是，在这种卤水中含有多种金属，例如 Pb、Zn、Cu 等。

1. 热卤水的分类和组成

热卤水大体有以下几种：

同生水（指存在于地层建造中的水）

油田水

地热水

地下水等

一般地下卤水中均含有一定的盐度和氯度。因而按其成分可分为低氯度水、中氯度水和高氯度水等。

由于地下热卤水的成分受地点、深度、围岩、来源、地质作用等因素影响，因而比较复杂。表7.13和7.14列出了部分热卤水的组成，从表中可以看出 Na^{-} 是阳离子中含量最高的，其次为 Ca^{2+}、Mg^{2-} 和 K^{+}，阴离子中最高含量的是 Cl^{-}，其次为 SO_4^{2-}。

2. 盆地卤水的特征及其与蓄水层岩石的相互作用

（1）盆地卤水的化学性质

盆地中处于成岩过程的深埋沉积物中的孔隙水和层间水（例如在海湾沿岸地区的孔隙水）常以成矿流体的姿态出现。沉积岩中的许多层状和层控金属硫化物矿床可能是由它们形成的。这种层控和层状金属矿床的成矿流体的最直接样品是油田和盆地卤水。这种卤水的元素组成、盐度、D/H 和 $^{18}O/^{16}O$ 以及温度均与古代成矿溶液中的这些参数的值十分相近。由古热卤水形成的矿床的代表是密西西比河谷型矿床。如果油田卤水是潜在的成矿溶液，则对其物理化学性质的了解有助于了解从油田卤水转变为真正的成矿流体的条件和环境。按照盆地卤水的成矿模式，与油田水相似的盐水溶液从沉积盆地中迁移出来，沿着蓄水层，最终在离盆地边缘约100km 远的沉积岩中沉淀出矿床。

表7.15中的资料中表明了油田卤水和闪锌矿中流体包裹体成分之间的相似性。然而

表7.15 产于砂岩和碳酸盐地层中的层控铅锌矿的流体包裹体成分和油田卤水成分之比较

	流体包裹体	油田卤水
T（C）	100～150	130～150
P（bar）	<500	388～843
m_{Cl^-} 1)	59000～120000	71520～207400
m_{Na^+} 1)	27000～53400	29000～79100
$m_{Ca^{2+}}$ 1)	17000～20400	4140～74800
m_{K^+} 1)	2500	243～7080
Na/K 2)	21～36 3)	40～370 3)
Na/Ca 2)	2.7	1.4～17 3)
Zn/Pb 2)	未知	3～25 3)

1）mg/l；2）离子比；3）80%的数据都在这一范围

两者还是有些不同，例如Na/K比值明显不同。这点不同使某些人认为油田水本不可能形成密西西比型矿床，虽然他也认识到Na/K比值的不同可能是卤水在迁移过程中的化学演化所致。蓄水层中成矿流体的化学演化实际上也是形成矿床的特定特征。举例来说，赋存于砂岩和碳酸盐中的流体所含的金属是不一样的，事实表明富Pb的矿床常赋存于砂岩中，富Zn矿床常赋存于碳酸岩中，密苏里东南部地区富铅的矿床虽赋存于碳酸岩中，但其中可能有一个砂岩的蓄水层存在。这种产状说明水-岩反应在砂岩蓄水层和碳酸盐蓄水层中是不一样的。

赋存于碳酸岩和砂岩Pb-Zn-Cu矿床的第二个特征是，从矿物共生组合情况来看，大部分Zn是早于Pb沉淀的。这个特征表明到达成矿地点的成矿流体中Zn/Pb比例是随共生组合时间而改变的，这再一次证明成矿流体向成矿地点迁移时发生了化学演化。最近对赋存于碳酸盐地层中Pb、Zn矿床的矿石和脉石矿物中Pb和Sr的同位素组成研究表明，到达沉淀地点的同位素组成是随时间而变化的。这种变化也可能是成矿流体、建造水和矿物岩石相互作用的结果。总起来说，上述的事实说明根据盆地模式，成矿流体在迁移过程中水和岩石的相互作用是很重要的。

油田水能否成为成矿流体的关键在于能否搬运金属和硫。最近的研究表明，至少在一些密西西比河谷型的矿床中，成矿流体同时搬运金属和还原硫。

(2) 油田卤水在蓄水层条件下的化学性质

1）饱和状态的限制条件

表7.16上堪萨斯 Pleasant Bayon 2号井和中密西西比的 Raylleeigh 油田的卤水的分析。在 Pleasant Bayon 在从4 283m 到4 776m 的间距中可常见自生的石英、高岭石和方解石，以及碎屑的斜长石颗粒被淋滤溶蚀的现象，并且一些面被高岭石所交代，在稍为较浅的地方，可见到自生的钠长石。这些现象表明所分析的2号井的卤水是与石英、高岭石和方解石呈饱和状态的（表7.16）。

表7.16 Texas 的 Pleasant Bayon 和中密西西比的 Raylleigh 油田卤水的化学分析结果

（引自 Nenley et al.，1984）[7]

	Pleasant Bayou2号卤水井 水样编号79CC204[1]	Rayleigh field 卤水 水样编号59[2]
Na^+	38 000[4]	60 300[3]
K^+	840	950
Ca^{2+}	9 100	30 800
Mg^{2+}	660	2 150
Sr^{2+}	1 020	2 400
Ba^{2+}	760	220
Fe^{2+} (Fe^{3+})	62	285
Pb^{2+}	1.1	17
Zn^{2+}	1.5	33
H_2S	0.5	n.r.[4]
HCO_3	365	n.r.[4]
Cl^-	80 600	156 900

续表7.16

	Pleasant Bayou2号卤水井 水样编号79CC204[1]	Rayleigh field 卤水 水样编号59[2]
SO_4^{2-}	5.4	n.r.[4]
SiO_2	120	285
总的溶解盐类	151 979	254 140
T(℃)	138	130
P(bar)	787	390
深度(m)	4 462	4 030
自生矿物	石英，方解石，高岭石	石英，方解石，地开石，白云母，铁白云石，重晶石

1) Kharaka et al. (1980); 2) Carpenter et al. (1974); 3) mg/l; 4) 未见报道

中密西西比的 Rayleigh 地区的蓄水层的岩石是由粗到中粒的具有孔隙度为8%的白云母砂岩所组成。在所鉴定的样品中含有未蚀变的白云母、石英、方解石、铁白云母、地开石和重晶石。这些岩石样品是取自所分析的卤水的围岩。从这些资料，显然有理由认为在蓄水层（库）的条件下所分析的卤水，与白云母、石英、方解石、铁白云母、地开石和重晶石是呈饱状态。在该地区重晶石和方铅矿分布很广泛，因而也可以假定这个地区的卤水在蓄水层条件下与方铅矿也是接近饱和的。

2）在蓄水层（库）条件下卤水的 pH 值

从表7.16中的数据及矿物共生组合分析和流体的热力学方程，可以给出这两个地区卤水 pH 值的大致范围。这是基于方解石和水溶液，白云母、地开石、石英和水溶液之间的平衡来确定的，其 pH 值分别为4.3和5.7，呈酸性。

(3) 卤水与成矿作用

表7.17列出了油田卤水最重要的物理化学特征。已经证明这种卤水可以与氯化物和

表7.17 在蓄水层条件下油田卤水的物理化学特征

	Pleasant Bayou 卤水	Rayleigh 地区卤水
T(℃)	138～150	130～135
P(bar)	787～843	388～399
pH(计算值)	<5.7	4.3(±0.3)
Cl^-(mole)	1.9～2.4	4.9～6.7
Zn^{2+}(mg/l)	1.5～1.6	33～367
Pb^{2+}(mg/l)	0.4～1.1	17～111
H_2S(mg/l)	0.5～2.0	<0.1

还原硫一起来搬运贱金属，而且这种卤水的 pH 值是低于中性的，pH 值要比其中性值至少小1.6个单位。根据在富氯溶液中方铅矿和闪锌矿的溶解度的实验和理论估计，pH 值小于中性对于在100～150℃同时搬运贱金属和硫来说是十分重要的。举例来说，由 Barrett 和 Anderson 所提供的实验测定和理论计算说明，在100℃和 pH 为4.3的一个3mol/l NaCl 溶液中含有2.5mg/l Zn 和1.5 mg/l H_2S 或1.8 mg/l Pb 和0.3 mg/l H_2S，除了溶解度上的不定性外，这个结果证明大致相等浓度的金属和硫化物可以同时存在于成矿流体

中。在高盐度的溶液即4～5 mol/l NaCl-$CaCl_2$溶液中，温度为100℃和150℃，甚至更高含量的金属和硫化物均可溶解，虽然在目前仅仅只能提供一个大致的溶解度。本文所计算出来的 pH 范围，投在图7.20，并与理论值（1 mg/l Pb 和 Zn 的4.1 mol/l 氯化物溶液中相应的 H_2S 量）作了比较。从图中可知，与4.1 mol/l 氯化物溶液具有相似盐度的卤水位于1 mg/l 线的低 pH 值和高温区，可以搬运更多的金属和相当量的硫，所以图7.20这个区叫做成矿流体区。Rayleigh 油田卤水是处于成矿流体的温度区，清楚地表明它可以搬运相当数量的金属和还原硫。实际分析表明含有非常高的金属量但较低的还原硫量，这并不否定我们上面的讨论，因为油田水可能先蓄有高金属含量，然后再进入还原硫。

表7.17和图7.20说明至少模型油田卤水具有低的 pH 值，这使得它们能搬运大量（>1 mg/l)的贱金属氯化物和硫化物（图7.21)。

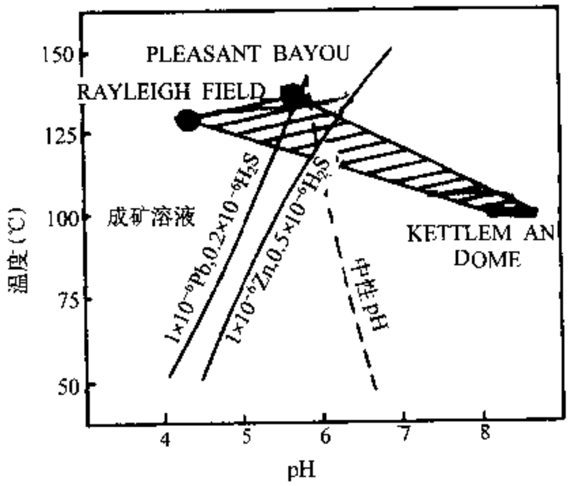


图7.20 一些油田水的实测温度和计算的 pH 值

（据 Sverjensky，1984)[15]

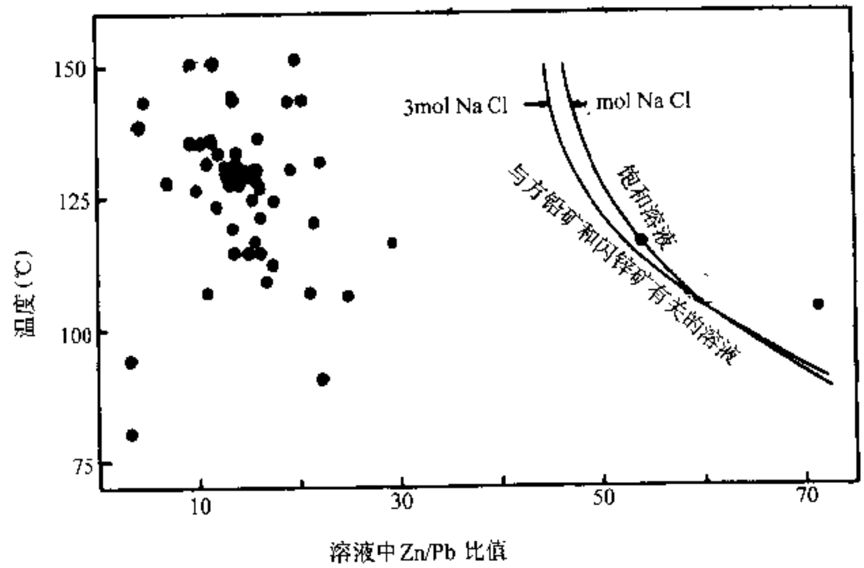


图7.21 油田卤水中溶解的 Zn、Pb-S 温度关系

（据 Sverjensky，1984)[15]

水溶液相的模式是由低的pH值和与石英、高岭石、白云母、方铅矿和黄铁矿相对饱和的、以及与Rayleigh油田卤水的成分相当的流体所确定的。在这种溶液中，较高的铅和硫能够共存于水溶液相中。表7.18列出了形成Cu、Pb、Zn矿床的成矿流体的典型成分。其中H_2S与方铅矿相平衡，而与闪锌矿则呈不饱和状态，卤水也与钾长石呈非饱和状态($\lg Q/K=-1.5$)，因为a_{H^+}和$a_{Al^{3+}}$是很低的。

表7.18　成矿流体典型化学成分

组　分	浓　度 (mg/l)
Na^+	33 174.0
K^+	415.0
Mg^{2+}	1 183.0
Ca^{2+}	16 945.0
Fe^{2+} (Fe^{3+})	0.017
Zn^{2+}	1.3
Pb^{2+}	2.0
Cu^{2+}	0.1
Cl^-	84 880.0
SiO_2	与石英成饱和时的浓度
H_2S	与方铅矿成饱和时的浓度
HCO_3^-	与白云石、方解石呈饱和时的浓度
$\lg a_{Al}$	−9.95
$\lg a_{SO_4^{2-}}$	−10.3
$\lg f_{O_2}$	−50.4
pH	4.5
T(℃)	125.0
P(bar)	500

不管怎样，表中所列的卤水成分与现代油田卤水也与古代成矿流体(流体包裹体)是一致的，因而我们可以认为表中列出的成分是成矿流体的典型化学成分，换句话说，热卤水可以成为真正的成矿流体。

参考文献

[1]　卢焕章，1986，华南钨矿成因，328，重庆出版社，重庆。

[2]　卢焕章等，1990，包裹体地球化学，428，地质出版社，北京。

[3]　Barnes, H. L., 1979, Edited, Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 798, John Wiley & Sons, New York.

[4]　Burham, C. W., 1979, Magma and Hydrothermal Fluids in Barnes edited "Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits", 71～134, John Wiley & Sons, New York.

[5]　Colvine, A. C. et al., 1988, Edited, Archean lode gold deposits in Ontario, Ontario geological Survey miscellaneous, **139**, 136.

[6]　Fyfe, W. S. et al., 1978, Fluids in the earth's crust, 383, Elsevier, New York.

[7]　Henley, R. W. et al., 1984, edited, Fluid-mineral equilibria in hydrothermal systems, Reviews in Economic Geology, **1**, 267.

[8]　Hochella, M. F. and White A. F. edited, 1990, Mineral-water interface geochemistry, Reviews in Mineralogy, **23**, 603.

[9]　Lu, H. Z. and Wang, Z., 1993, Mineralization fluid and melt inclusions studies on No. 3 pegmatite of Keketuohai, Xinjiang Provinces China, GAC-MAC Abstract, A61.

[10] Magara Kinji, 1978, Compaction and fluid migration, 319, Elsevier, New York.

[11] Mao, D. . Lu, H. and Fang . G. , 1987, Melt inclusions in basalts, Ross island, Antardtica, in American National Current Research on Fluid inclusion conference, Socoro, New Mexico.

[12] Nesbitt, B. E. , edited, 1990, Fluid in tectonically active regimes of the continental crust, MAC short course , **18**, 312.

[13] Nisbet, E. G. and Flower, C. M. R. , edited, 1988, Heat, metamorphism and tectonics. , MAC short course, **14**, 319.

[14] Roedder, E. , 1984, Fluid inclusions, Reviews in Mineralogy, 12, 644, Mineral Society of America BookCrafiers, Inc. , Chelsea, Michigan.

[15] Sverjensky D. A. , 1984, Oil field brines as ore forming solutions, Econ. Geol. **79**, 23~37.

[16] Walther, L. V. and Wood, B. J. , 1986, Fluid-rock interactions during metamorphism, 218, Springer-Verlag, New York.

第八章　地质作用地球化学

第一节　岩浆作用

一、岩浆起源与演化过程中元素的活动规律

1. 岩浆起源与演化

地球除地核以外的部分以固态为主，因此，岩浆的起源实质上是由固态向液态转变的熔融过程，且由于固体地球的热能有限，岩浆常常是部分熔融的产物。在部分熔融过程中，新产生的液相优先富集不相容元素，在残余固相中则相对富集相容元素。

岩浆的类型及其化学组成，主要受源区岩石的组成、温度、压力、挥发份和熔融程度等因素的控制。大量实验已证明，花岗岩类岩浆主要是陆壳岩石部分熔融的产物，它们不能直接导源于上地幔；安山岩浆的产生至今仍是一个谜，它们主要产于俯冲带上，但是地幔橄榄岩和洋壳岩石的熔融实验均不能产生真正的安山岩浆。实验研究暗示安山岩岩浆可能包含了多种作用过程（包括各种源区、分离结晶、岩浆混合和同化混染等）的相互叠置；玄武岩浆起源于上地幔不同深度和不同熔融程度的橄榄岩，H_2O 的加入有利于生成 SiO_2饱和度大的岩浆，CO_2的加入则有利于形成 SiO_2饱和度小的岩浆；近年来，在某些稀少的火成岩起源方面获得了重要进展，如在含 H_2O 条件下，生成高 MgO 和相对高 SiO_2的岩浆［压力较低时（1.1～1.6GPa）生成高镁安山岩，压力较高时（2.0～5.5GPa）生成钾镁煌斑岩］，在含 CO_2（$+H_2O$）条件下则生成高 MgO 但低 SiO_2的岩浆，如金伯利岩、霞石岩和碳酸岩等。

由部分熔融产生的岩浆称原生岩浆。原生岩浆在上升达地表或地壳浅部的过程中往往要经历多种变异作用，如分离结晶、岩浆不混熔、岩浆混合和同化混染作用等，这是火成岩多样性的重要原因。

2. 岩浆熔体结构

岩浆是多组分的高温硅酸盐熔体。其成分相当复杂，周期表上的所有元素在岩浆中几乎均存在，除了主要造岩组分外，还有种类繁多的微量和稀有元素以及挥发性组分。不同类型岩浆的主要造岩组分是相同的，只是含量比例有所差别，但微量和挥发性组分差别较大。

早期，人们认为硅酸盐熔体是阳离子与阴离子的理想混合（离子溶液模型），或者是

简单氧化物的理想混合(简单氧化物理想模型)。它们在历史上曾经起过一定的积极作用，但由于这些模型与实际情况相差太大,已基本上被摒弃。当前比较公认的硅酸盐熔体结构模型是聚合模型，其基本内容可归纳如下：

1）硅酸盐熔体与硅酸盐晶体一样，其最基本的结构单元也是Si-O四面体。它们通过桥氧连结成不同形状、大小和复杂程度的络阴离子团，这就是聚合作用。聚合程度的不同是熔体结构多样性的基本原因。从局部（短程）来看，例如在20Å范围内，熔体结构与晶体结构非常相似；但从整体（长程）来看，熔体不像晶体那样原子在三维空间内连续地有规律地排列，也不像晶体那样一个晶体只含有一种结构单元，而是多种结构单元（岛、链、席、网等）共存于同一熔体中。

2）在硅酸盐熔体中存在着桥氧、非桥氧和自由氧三种结构状态，三种氧结构状态的比例和分布，是决定熔体聚合程度的基本因素。桥氧为连接相邻两个Si-O四面体的氧，它与两个Si^{4+}离子（或其它四次配位阳离子）相邻，表示为Si-O-Si；非桥氧是连接一个Si^{4+}离子（或其它四次配位阳离子）和一个非四次配位阳离子的氧，表示为Si-O-M；自由氧指与除Si^{4+}离子及取代Si^{4+}的四次配位阳离子以外的金属阳离子相连接的氧，表示为M-O-M。显然，熔体中桥氧的比例越高，熔体的聚合程度也越高。

3）阳离子的种类对硅酸盐熔体的结构有重大影响。阳离子的电负性和电离势直接影响到非桥氧的生成焓和熔体的混合自由能，影响到三种结构态氧在熔体中的量比和分布状态，从而影响熔体的聚合程度。根据阳离子对聚合作用的贡献，可将它们分为两类：(1）成网阳离子，在熔体中一般与氧呈四次配位，位于Si（T）-O四面体中心，起着形成网络、增强聚合程度的作用，如Si^{4+}、Ti^{4+}、一部分Al^{3+}和Fe^{3+}以及在Al^{3+}→Si^{4+}替换中起平衡电荷作用的Na^{+}、K^{+}等离子；(2）变网阳离子，位于Si（T）-O四面体之间，与氧呈六次或更高次配位，起着降低聚合程度的作用，如Fe^{2+}、Mn^{2+}、Mg^{2+}、Ca^{2+}及一部分Al^{3+}、Fe^{3+}、Na^{+}、K^{+}等。阳离子的结构作用很复杂。这是因为阳离子种类繁多，结构作用各异，相互影响也较大，而且有的阳离子的结构作用有两重性，有的阳离子还有价态的变化，而不同价态的结构作用不同。因此，对硅酸盐熔体结构的研究，实际上主要集中在对阳离子结构作用的研究上。

4）挥发份对熔体结构的影响也是巨大的。根据结构作用的不同，挥发份可分两类。一类以H_2O为代表，包括H_2S、HCl和HF等，它们溶解于岩浆时破坏桥键，降低桥氧的比例，导致熔体的解聚作用，其直接结果是大大降低熔体的固相线温度和熔体的粘度，提高熔体的电导率。另一类以CO_2为代表，包括P_2O_5和SO_2等，它们溶解于岩浆时破坏非桥键，降低非桥键的数量比，使熔体的聚合程度提高。这两类挥发份在岩浆熔体中的结构作用不同，因而在岩浆过程中的作用也根本不同。例如，在上地幔橄榄岩发生部分熔融的过程中，由于H_2O和CO_2在硅酸盐熔体中的结构作用相反，所产生的岩浆性质也截然不同。在富H_2O条件下，产生比较富硅的石英拉斑玄武岩浆；而在富CO_2条件下，产生比较富碱贫硅的岩浆，如碱性玄武岩浆、碧玄岩浆和金伯利岩浆等。

3.岩浆演化过程中元素的活动规律

(1）主要元素的地球化学行为

主要元素包括O、Si、Al、Fe、Ca、Mg、Na、K八种元素，这些元素又称造岩元素，

它们共占岩浆质量的90%以上，是岩浆作用的主导元素。这些元素不仅直接导致了岩浆岩的形成，而且制约着微量元素的分散和富集。

同其他主要元素的电子层结构相比较，氧是唯一作为阴离子存在于岩浆中的。显然，氧可以与那些半径小、电价高、极化力强、离子电位高的元素（如 Si^{4+}，有时 Al^{3+}）呈配位键结合，形成络阴离子，即 $[SiO_4]^{4-}$ 和 $[AlO_4]^{5-}$。而氧与 Na^{+}、K^{+}、Mg^{2+}、Fe^{2+}、Ca^{2+}等元素相互作用时，只能成离子键结合。这些元素在争夺氧方面根本不能与硅和铝相比，除非在硅和铝极少的情况下，Fe^{3+}、Mg^{2+}、Fe^{2+}能替代之，一般均不能与氧形成络阴离子，而只能在硅（铝）氧络阴离子之外，呈典型的自由离子。

在岩浆演化过程中，随着硅氧络阴离子团聚合程度的增高（岛状、单链、双链、层状和架状），公用氧的数目不断增加，因此氧的有效电价逐渐降低，从而吸引阳离子的能力逐渐减弱（表8.1），这决定了不同聚合程度的硅氧络阴离子与不同的阳离子相结合。

表8.1　硅氧络阴离子团中氧的有效电价

硅（铝）氧络阴离子类型	四面体共用角顶数	氧的有效电价	氧的极化强度
岛状 $[SiO_4]^{4-}$	0	1	全部
单链 $[Si_2O_6]^{4-}$	2	2/3	2/3
双链 $[Si_4O_{11}]^{6}$	2～3	6/11	6/11
层状 $[AlSi_3O_{10}]^{6-}$ - $[Si_2O_5]^{2}$	2	1/2～2/5	1/2～2/5
架状 $[Al_2Si_2O_{10}]^{2-}$ - $[AlSi_3O_8]^{-}SiO_2$	4	1/4～1/8～0	1/4～1/8～0

Mg、Fe、Ca、Na、K 这些元素的晶体化学性质表明它们的极化能力依次降低。因此，Mg^{2+}、Fe^{2+}倾向与那些有效电价高的硅氧络阴离子结合，而 Ca^{2+}、Na^{+}、K^{+}则倾向与有效电价低的络阴离子结合。由此可见，岛状和链状的硅氧络阴离子与 Mg^{2+}、Fe^{2+}结合形成橄榄石和辉石、单链和双链的硅氧络阴离子与 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{2+}结合形成辉石和角闪石以及层状和架状的硅氧络阴离子与 Ca^{2+}、Na^{+}、K^{+}结合形成云母和长石，在能量上最合适。这就清楚地表明，这些元素自岩浆中析出的顺序是：Mg→Fe→Ca→Na→K。

主要元素在岩浆中析出的顺序除决定于元素本身的特点以外，这些元素在岩浆中的浓度以及其他元素的影响，都可以在一定程度上改变它们的析出顺序。但在一般情况下，随着岩浆的演化，主要元素的析出有着明显的规律性：从超基性岩→中性岩→酸性岩，Mg、Fe 含量递减，Na、K 含量递增，Ca 在基性岩中含量最高，氧和硅的含量变化不甚明显，但也有向岩浆晚期富集的趋势。

(2) *微量元素的地球化学行为*

岩浆岩中微量元素通常指在岩浆岩中含量在1%以下的元素，呈分散状态的微量元素基本上有两种存在形式：一种呈非类质同象形式存在，如在矿物中形成微包裹体、被矿物吸附和在矿物之间呈分子状态等；另一种是呈类质同象形式存在于其他矿物中。

形成非类质同象混入物的主要控制因素，包括类质同象混入物的分解、吸附以及硅酸盐熔体结晶作用的条件等等。例如，在高温条件下 Zn^{2+}可以类质同象方式进入黑云母和角闪石的晶格，置换其中的 Mg^{2+}和 Fe^{2+}，但温度下降后，这一类质同象混入物便可被分解出来转变为呈非类质同象形式存在。

在岩浆中晶体化学规律对于控制微量元素的活动十分重要。矿床形成的可能性在很

大程度上取决于这些元素是否呈类质同象混入于主要造岩矿物的晶格中。若与它们形成类质同象，则这些元素部分或全部趋向于分散。例如 Rb 和 Cs 在花岗岩中的活动就是很好的例子，Rb 的各种地球化学参数与主要造岩元素 K 很相似，因此它在岩浆结晶过程中几乎全被钾矿物所“捕获”。但 Cs 却与 Rb 不同，它不进入那些造岩矿物中，虽然它在花岗岩中的含量较 Rb 低得多，但它却能集中于岩浆晚期的花岗伟晶岩中，并能形成独立的矿物——铯榴石。

控制类质同象的基本因素包括键状、晶体化学性质、置换的能量效应和置换时的物理化学条件等。

二、主要岩类的地球化学特征

1. 超基性岩和基性岩

超基性岩和基性岩中的元素，除在地壳中分布较广的 Si、O、Mg、Fe 外，还有 Ti、Cr、Ni 以及 C、Na、Al、P、S（Cl）、Ca、V、Mn、Co 和铂族元素等。这些岩石具有以下地球化学特征。

1）岩石中主要元素的原子序数为偶数（如 Mg、Si、O、Ti、Fe、Ni、Cr、S、Ca、Pt 等）。这些元素的含量占总原子数的97%以上，这一规律突出地表现在超基性岩中。在基性岩中，由于 Na、K、Al 加入长石晶格，奇数元素的数量略有增加。

2）岩石中元素的原子核结构大多属4q 型，例如 O（16）、Mg（24）、Si（28）、S（32）、Ca（40）Ti（48）、Cr（52）、Fe（56）等。这些元素的原子核稳定性最大。

3）岩石中的元素，以电价为偶数的元素（如 Mg^{2+}、Fe^{2+}、Ni^{2+}、Ti^{4+}等）为主，电价为奇数的元素（如 Na^{+}、K^{+}、Al^{3+}等）较少。

4）超基性岩和基性岩浆的结晶，是在缺氧条件下进行的，其中的元素常处于低氧化状态，例如，这一时期形成的铁的硫化物，主要是磁黄铁矿而不是黄铁矿。

5）超基性和基性岩中类质同象极为发育。等价置换的，如橄榄石是中 Fe^{2+}置换 Mg^{2+}，普通辉石中 Mn^{2+}置换 Fe^{2+}，橄榄石中 Ni^{2+}和 Co^{2+}置换 Fe^{2+}和 Mg^{2+}，铂族元素的相互置换等等。异价置换的，如 Sc^{3+}加入镁硅酸盐的晶格，钛矿物中存在有 Nb^{5+}和 Ta^{5+}；自然铂中存在有 Fe^{2+}和 Cu^{2+}；磁铁矿中存在的 Ni^{2+}和 V^{3+}以及 Mg^{2+}、铬尖晶石中存在 Fe^{2+}和 Al^{3+}等。

6）这类岩石的矿物中经常聚集铁族元素（Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni）。这些元素的离子具不对称性，故染色性高，顺磁性显著，从而使这类岩石具有很深的颜色和很强的磁性。

7）这类岩石中矿物晶格能较大，这就决定了这些矿物具有一定的工艺技术价值，如高硬度（金刚石、尖晶石、铬铁矿）、化学稳定性（金刚石、刚玉、铂族元素矿物、石棉等）和耐高温（刚玉、铬铁矿、石墨、滑石）等。

根据 MgO/FeO 比值的不同，有人将我国的超基性岩和基性岩分为5种类型：镁质超基性岩（MgO/FeO＞6.5，一般变化于6.5～14之间）、铁质超基性岩（MgO/FeO 比值介于2～6.5之间）、富铁质超基性岩（MgO/FeO 比值介于0.5～2之间）、铁质基性岩（MgO/FeO＜2）和富铁质基性岩（MgO/FeO＜0.5）。显而易见，由超基性岩向基性岩变化时，

Mg^{2+} 逐渐减少，Fe^{2+} 相对增加，因此 MgO/FeO 比值不断下降。

2. 花岗岩类

花岗岩类岩石中的常见元素有 Li、Be、B、F、Na、Al、Si、P、Cl、K、Rb、Y、TR、Zr、Hf、Nb、Ta、W、Sn、Mo、U、Th 等。它们组合成花岗岩类岩石中特有的矿物：(1) 主要矿物为石英、微斜长石、正长石、酸性斜长石、黑云母和白云母；(2) 副矿物包括锆石、磷灰石、榍石、褐帘石、独居石、电气石、锡石、萤石、金红石等。

在 Chappell 和 White (1974)[38] 将花岗岩划分为 S 型和 I 型的基础上，Pitcher (1982)[54] 认为"不同成因类型的花岗岩类代表不同的活动带"，也就是说，特定的构造环境将产生特定的花岗岩。据此，他把花岗岩分为5类：(1) 海洋岛弧型 (M 型)：以大洋岛弧型斜长花岗岩为主；(2) 活动大陆板块边缘型 (科迪勒拉 I 型)：以大量辉长岩、石英闪长岩组合为代表；(3) 造山期后隆起型 (加里东 I 型)：以花岗闪长岩和花岗岩为主；(4) 克拉通褶皱带和大陆碰撞带型 (S 型)：为过铝质花岗岩组合；(5) 稳定褶皱带和克拉通穹隆和裂谷型(A 型)：为碱性花岗岩组合。表8.2为 Pitcher 提出的分类。显而易见，这些不同成因类型的花岗岩类，且有不同的地质地球化学特征。

表8.2 Pitcher 提出的花岗岩分类

M 型	I 型（科迪勒拉）	I 型（加里东）	S 型	A 型
从属于辉长岩的斜长花岗岩	英云闪长岩为主，成分由闪长岩到二长花岗岩，SiO_2 含量范围也较宽，主要与辉长岩共生	花岗闪长岩-花岗岩，与和它有明显差别的普通角闪石闪长岩和辉长岩小岩体共生	SiO_2 含量高但范围较窄的花岗岩，以淡色二长花岗岩为主，局部以含大量黑云母的花岗岩类岩石为主	与碱性花岗岩和正长岩演化系列有关的黑云母花岗岩，具有非常鲜明的酸性-基性关系
普通角闪石和黑云母、辉石、磁铁矿	普通角闪石和黑云母、磁铁矿、榍石	以黑云母为主；钛铁矿和磁铁矿	白云母和红色黑云母、钛铁矿、独居石、石榴子石、堇青石	绿色黑云母，碱性花岗岩内的碱性角闪石和碱性辉石、星叶石
隙间微文象结构的钾长石	隙间他形钾长石，手标本上粉红色	钾长石一般为填隙的和穿插的，手标本粉红色	钾长石呈巨晶出现，有漫长的变化历史，手标本白色，出现自交代钾长石	条纹长石
基性火成岩捕虏体	闪长岩捕虏体，可能为残留物质	混合的捕虏体群体	以变沉积岩捕虏体为主	同源捕虏体，也有基性岩浆团
Al/(Na+K+2Ca) <1.0	Al/(Na+K+2Ca) <1.05	Al/(Na+K+2Ca) 约为1	Al/(Na+K+2Ca) > 1.05	通常是过碱性的，相对富 F
$^{87}Sr/^{86}Sr$ 初始比值≤0.704	<0.706	>0.705 <0.709	>0.708	变化范围大 0.703－0.712
小型石英闪长岩辉长岩复式岩体	巨型多期线性岩基，有一系列复合的破火山口	分散而孤立的一套多期深成岩和岩席	多期岩基、深成岩和岩席，规模小，且较 I 型花岗岩更具底辟特征	多期中心式破火山口杂岩，规模较小
与岛弧火山岩共生	同大规模的安山岩和英安岩共生	有时同高原型玄武岩-安山岩熔岩共生	可以和含堇青石的熔岩共生，但一般缺乏大量对应的火山岩	同破火山口中心型碱性熔岩共生

续表8.2

M型	I型（科迪勒拉）	I型（加里东）	S型	A型
深成作用持续时间短	周期性的深成作用持续时间长	深成作用持续时间短，为运动期后的	深成作用持续时间中等，为同运动期或运动期后的	深成作用时间短
斐济型大洋岛弧	安第斯型大陆边缘弧（及某些岛弧，如新几内亚）	加里东型闭合后的隆起	海西型大陆碰撞和克拉通内韧性剪切带	造山期后或非造山环境
开阔褶皱埋藏型变质作用	垂直运动，稍有侧向缩短，埋藏型变质作用	沿倾向和走向的滑动断层，退化变质作用	大幅度缩短；板岩带内的低压变质作用；花岗岩系列的一部分	穹隆和裂谷作用
斑岩型Cu、Au矿化	斑岩型Cu、Mo矿化	矿化通常不强	云英岩型和脉型W、Sn矿化	铌铁矿、锡石和萤石

与超基性和基性岩相比，花岗岩类岩石中元素的地球化学特征明显表现出以下几个规律：(1) 除在地壳中分布最广的Si和O外，原子序数为偶数和电价为偶数的元素，特别是4q型原子（如Fe、Ca、Mg）的含量大大降低，而原子序数为奇数，电价亦为奇数的元素，如Al的含量则大为增加；(2) 碱金属元素K、Na、Rb、Cs的含量大大增加，Si的含量也明显升高；(3) 半径大的Y、TR、Zr、Hf、Nb、Ta、Th、U和半径小的Li、Be、B等元素的含量均有增加；(4) 易成挥发性化合物的F、Cl、P、OH等元素，其含量也明显升高。

3. 碱性岩类

碱性岩在矿物成分和化学成分上都有着与其它岩石完全不同的特点。在矿物成分上的特点是：(1) 长石成分以碱性长石（正长石、微斜长石、钠长石）为主；(2) 一般含有霞石，其它副长石矿物如白榴石、方钠石、黝方石、蓝方石、钙霞石、方沸石等也经常出现；(3) 铁镁矿物往往是碱性的，如霓石、霓辉石、钠钙闪石、铁锂云母等；(4) 副矿物相当复杂，常见的有锆石、磷灰石、榍石、萤石等，有时还可见钛和锆的复杂硅酸盐，如异性石、闪叶石、硅铈钛矿、烧绿石、钛铁矿以及钛磁铁矿等。在岩石化学成分上的特点是：(1) SiO_2的含量较酸性岩低，Al_2O_3也相对不足；(2) 碱金属元素特别是Na、K的含量很高；(3) 具有大量的挥发份，如F、Cl、CO_2和OH等；(4) Nb、Zr、TR、U、Th等稀有元素能集中形成独立矿物或矿床。

表8.3两类碱性岩的岩石化学和地球化学特征

钠质火成岩	云霞正长岩
碱金属含量高，$Na_2O>K_2O$	碱金属较少，$Na_2O<K_2O$
$Na_2O+K_2O/Al_2O_3>1$	$Na_2O+K_2O/Al_2O_3<1$
Ca的作用不大，Sr可以作为特征元素	Ca的作用大
$Fe_2O_3>FeO$	$Fe_2O_3<FeO$
Zr、Nb、TR的含量高，Nb>Ta，Ce/Y>10	Zr、Nb、TR的含量低，Ce/Y<10
含Ti矿物种类繁多	含Ti矿物种类不多
F、Cl、H_2O的作用很大，有时不含CO_2或含量很少	CO_2和H_2O作用大，Cl含量少，F作用不大
无Li和Be的独立矿物或矿化	Li、Be能形成独立矿物和矿化
Th>Li	Th<Li

碱性岩的主要代表是霞石正长岩。根据化学成分的不同，可以将霞石正长岩分成两类：一类是钠质火成岩，特别富含 Na 和 Fe，$K_2O+Na_2O/Al_2O_3>1$，这种碱性岩具有与其它岩石相反的结晶顺序，一般是Zr、Ti 和 Fe 的化合物析出较晚；另一类是云霞正长岩，富含钾、结晶顺序正常。这两类碱性岩的岩石化学和地球化学特征见表8.3。

在钠质火成岩中，由于 SiO_2含量不足，故不能形成石英，甚至不能全部形成长石，而只能形成霞石等似长石矿物，后者不能与石英共生。

由于钠质火成岩中含有大量的 Na，而 Si 和 Al 相对不足，故在形成似长石和长石以后，岩浆熔体中Si 和 Al 的浓度大大降低，从而使熔体中没有足够的络阴离子与碱金属离子彼此结合，以保持系统的平衡。这时就只有通过阳离子中的两性元素（如 Zr、Ti、Nb、Ta、Be 等）与氧结合成络阴离子，再和 Na、K 结合。Ti、Zr、Nb、Ta、Be 等两性元素在 Si、Al 含量很低时，形成 $[TiO_4]^{4-}$、$[ZrO_4]^{4-}$、$[NbO_4]^{3-}$、$[TaO_4]^{3-}$、$[BeO_4]^{6-}$等络阴离子，这些络阴离子与$[SiO_4]^{4-}$连接形成许多复杂硅酸盐矿物，如异性石、星叶石等，Nb、Ta、Zr、Be 等稀有元素大量地分散在这些矿物中，而不能形成独立矿物。

三、火山作用地球化学

火山岩浆主要起源于上地幔（特别是软流圈）。由于地幔物质部分熔融作用而产生的熔浆，沿火山通道上升到达地表，即表现为火山作用。但一些浅源火山作用的岩浆则来自地壳深部或硅铝层（有时深度只有5～6km）。

火山作用的产物有三种：(1) 气体喷发物：成分有 H_2O、H_2、N_2、CO_2、SO_2、H_2S、HCl、HF 和 CH_4等；(2) 液体喷发物：指各种熔浆，最主要的为硅酸盐熔融体，喷发形成各种熔岩；(3) 固体喷发物：有火山灰、火山砂、火山砾、火山渣和火山弹等。

1. 不同构造环境火山作用的地球化学

火山岩系列常被用来定义火山岩组合。同一系列中的火山岩是岩浆长期演化的产物，表现在矿物成分和化学成分的变化上具有明显的规律性。都城秋穗将火山岩归纳为三个系列：拉斑玄武岩系列、钙碱性火山岩系列和碱性火山岩系列。随着结晶分异作用的进行，拉斑玄武岩系列的 FeO^* ($FeO+0.9Fe_2O_3$) 和 TiO_2逐渐富集，而钙碱性火山岩系列则趋于减少。具相同 SiO_2含量的岩石，$FeO*/MgO$ 不同，即拉斑玄武岩系列岩石的 $FeO*/MgO$ 大于钙碱性火山岩系列岩石，且后者 Al_2O_3、K_2O 含量较高。拉斑玄武岩系列一般自玄武岩开始，整个系列 SiO_2含量变化幅度为48～63%；钙碱性火山岩系列自安山岩开始，SiO_2含量变化幅度为52%～70%；碱性火山岩系列随着 SiO_2含量的增加，$FeO*/MgO$、$FeO*$ 和 TiO_2含量均增加，这点与拉斑玄武岩相似，但碱金属含量比其他两个系列都高，其中也可分为钠质和钾质两个系列。

火山岩浆活动与环境关系的研究多从两方面着手。一方面是在已知构造环境的情况下，研究该地区的火山岩岩石学和地球化学特点；另一方面正好相反，从某地区火山岩岩石学和地球化学特征出发，研究该地区的构造环境。大量研究表明，不同地质构造环境的火山活动及其地球化学特点是不同的。三个不同系列火山岩的分布与构造环境的关系见表8.4。

表8.4 不同地质构造环境与火山岩系列的分布关系

火山岩\构造环境	稳定大陆	造山带不成熟的、十分活动的岛弧	造山带成熟的、十分活动的岛弧	造山带活动性较差的岛弧	大洋群岛	洋中脊
拉斑玄武岩系列	++	++	+	(+)	+	++
钙碱性火山岩系列			++	++		
碱性火山岩系列	++		+	+	++	+

++ 表示大量；+ 表示次要

根据岩石的地球化学特征来判断其形成环境的实例很多。例如，美国加利福尼亚州的喀斯特地区，其南端的拉森区有三种岩石：低钾橄榄拉斑玄武岩、钙碱性玄武岩和安山岩。低钾橄榄拉斑玄武岩的主要特征是，主要元素和稀土元素成分没有明显的变化，SiO_2（48%～49.5%）、K_2O（<0.4%）和 Sr（<4.0×10^{-4}）含量都很低，呈近于平直的 REE 分布模式，Eu 为正异常；与此相反，在一定的SiO_2含量条件下，钙碱性玄武岩中不相容元素的含量变化很大，例如，当SiO_2含量为53%时，K_2O含量为0.25～2.0%，Sr 含量为4.0×10^{-4}～1.2×10^{-3}。而一些低钾安山岩，其 Sr 含量可达1.5×10^{-3}，而且所有钙碱性熔岩的 La/Sm 和 Sm/Yb 比值都大于球粒陨石，其 REE 分布模式呈双凹状（即由 La 到 Sm 的分布曲线向下凹，Gd 到 Yb 的分布曲线向上凹）。

低钾橄榄拉斑玄武岩由开始喷发到结束，其成分无变化，且含有较高的相容元素（Mg>6.5×10^{-5}，Ni>1.0×10^{-4}，Cr>1.5×10^{-4}），没有斑晶堆积，$^{87}Sr/^{86}Sr$初始比值大于0.7036。由此可以认为，这些特点符合原始岩浆的成分，并且有“大陆”特征；钙碱性熔岩的分析结果表明，该熔岩属于“大洋”（近似 MORB）型，其$^{87}Sr/^{86}Sr$初始比值小于0.7034；低钾高锶安山岩也代表原始成分，因为这种特殊的安山岩的同位素组成近似于 MORB 型，所以它不可能来源于低钾橄榄拉斑玄武岩和钙碱性玄武岩母岩浆。

钙碱性岩系常常被认为是会聚板块边缘的特有产物，但北智利的晚石炭世至三叠纪安第斯火山岩却以富硅质的凝灰岩和熔岩流为主，具有大陆层状富硅火山岩的特点，属双峰式钙碱性岩系。这种富硅质火山岩以 Ba、Sr 含量高而 K、Na 含量低为特点，所以其形成环境被认为属于板内扩张大陆环境。

2. 各类火山建造的地球化学特点

火山建造亦常被用来定义火山岩组合。同一火山建造的火山岩组合，虽然时代上可以不一样，空间上可以出现于不同的地区，但它们都属于同一类型地质构造条件下的产物，大体处于不同造山旋回的相类似的发展阶段上。

根据火山作用与造山作用的关系，可以将火山作用划分为前造山期火山作用、晚造山期火山作用和后造山期火山作用。随着一个地区由活动趋于稳定，这三类火山作用可以出现于同一地区的不同发展阶段。火山建造主要有八种类型，它们与造山作用的关系见表8.5。

表8.5 火山建造类型与造山作用的关系

前造山期火山作用	晚造山期火山作用	后造山期火山作用
细碧角斑岩建造	安山岩建造	泛流式拉斑玄武岩建造
变拉斑玄武岩建造	粗面安山岩建造	碱性橄榄玄武岩建造
	流纹岩建造	碱性玄武岩建造

1）细碧角斑岩建造

造山运动前的海相喷发物。细碧岩的 SiO_2 含量落入玄武岩范畴，但钠含量超过玄武岩，Na_2O 含量>4%，TiO_2 含量较高，CaO 和 MgO 含量稍低。地球化学特征是 Na、硫化物、Ti、Ca 的活动性强而 K 的活动性弱，常形成 Fe-Cu 硫化物的富集。

2）变拉斑玄武岩建造

造山运动前的海相喷发物，是一种浅变质的拉斑玄武岩。与细碧岩的区别是，变拉斑玄武岩的 Na_2O 含量低、CaO 含量高、CaO/Na_2O 为3～5，且 K_2O 含量一般小于0.3%，显著低于大陆拉斑玄武岩的钾含量。变拉斑玄武岩的特点与大洋拉斑玄武岩十分接近。细碧岩可能是变拉斑玄武岩的一种特殊相。

3）安山岩建造

安山岩主要分布于环太平洋年轻造山带中。中间地块和古陆台边缘也可见到这种建造，往往是陆相中心式喷发。安山岩建造存在两个主要演化方向：一是向酸性演化（安山岩→英安岩→流纹岩）；二是向碱性方向演化（安山岩→粗安岩→粗面岩→碱性粗面岩）。前者主要出现于隆起带，构造活动比较强烈，岩浆房不断扩大并上升位移进入地壳上部圈层，因此岩浆必然越来越酸性；后者相对来说主要见于坳陷区，由于构造活动渐弱，逐渐趋向稳定，岩浆层处于相对稳定状态，有利于碱金属在岩浆分异过程的较晚期集中。这类建造的次火山岩和浅层侵入体是寻找 Cu、Mo、Fe 矿床的主要对象。

安山岩建造的地球化学特征是钾的活动性强，SiO_2 较富，Cu、Mo、Au、Ag、Fe、Pb、Zn、As 是其较为特征的富集元素。

4）粗面安山岩建造

以碱金属含量普遍偏高为特点，而且演化愈到后期愈富。特别是 K_2O 含量，远远超过一般安山岩建造，基性元素则比一般安山岩建造明显减少。长江中下游一些沿江火山岩盆地，可作为该建造的代表。有 Fe、Cu、S 等元素富集成矿。

5）流纹岩建造

一般见于造山运动晚期的构造隆起阶段，经常是陆相喷发。我国东部沿海地区广泛发育侏罗-白垩纪火山岩系，流纹岩建造在其中占有很重要的地位。

这个建造中的流纹岩次火山花岗岩组合比火山岩略偏酸性，富 SiO_2，或略偏碱性，富 Na_2O+K_2O。Al_2O_3 常过饱和。地球化学特征是富含 W、Sn、Mo、U 及稀有、稀土金属元素。

太古宙后的流纹岩大部分局限于地壳厚度较大的大陆地区；大洋区多是碱性流纹岩，可能是玄武岩浆的分异产物。大量的流纹岩和流纹质熔结凝灰岩高钾、富铝和硅，Rb/Sr、$^{87}Sr/^{86}Sr$ 明显地高于基性岩和中性岩，表明本类岩石的岩浆主要来自硅铝层。

6）泛流式拉斑玄武岩建造（暗色岩建造或高原玄武岩建造）

主要见于稳定的克拉通地区，为陆相喷发产物。SiO_2 含量为49%～51%，Na_2O+K_2O 含量较低，通常为1.5%～3.0%。泛流式拉斑玄武岩与大洋拉斑玄武岩区别不大，仅 K_2O 含量略高，可能是受硅铝层混染的结果。这类建造以 Fe、Ti、V、Cr、Ni 等元素的高含量为特征。钒钛磁铁矿、铜镍硫化物矿床为其重要矿化类型。

7）碱性橄榄玄武岩建造

与大断裂有明显关系，时代较新，一般是第三纪和第四纪，大多分布于大洋岛屿上。我国东部也是这类建造的典型。与大洋岛屿相比，我国东部的 K_2O 含量显著地超过世界各地的平均含量。关于玄武岩的成因，普遍认为是地幔部分熔融产生的。根据实验，当压力相当于15km 的范围内，分熔出来的是石英拉斑玄武岩，15～35km 为高铝玄武岩，35～75km 为碱性橄榄玄武岩。太平洋西岸玄武岩的分布也反映出这一规律。日本靠大洋一侧为拉斑玄武岩，日本海、朝鲜和我国东北为碱性橄榄玄武岩，二者之间为高铝玄武岩。

8）碱性玄武岩建造（超基性-碱性岩建造）

出现于稳定地区，同深大断裂密切相关，经常为中心式喷发，与伴有碳酸岩的超基性-碱性侵入体有共生关系。Nb、TR、Zr、Fe、Ba、Sr、P 等为其特征的成矿元素。含金刚石的金伯利岩可能与其有成因联系。

第二节　沉积作用

相对于岩浆作用和变质作用，沉积作用包括风化、搬运、沉积和埋藏成岩在内的沉积岩形成的全过程。

在沉积岩形成的过程中，除物理状态的明显变化（压实、固结）外，还有原始物质的分解、新生物质的形成，以及与之相伴的元素的活化迁移与重组等地球化学变化。下面就从母岩风化、搬运沉积和埋藏成岩等几个方面来简要论述沉积岩形成过程中的地球化学问题。

一、母岩风化地球化学

组成沉积岩的沉积物质的可能来源有：(1) 陆源——母岩风化产物；(2) 生物源——生物残骸和有机物质；(3) 深源火山喷发物和热泉喷发物；(4) 空源宇宙尘和其它地外物质。其中母岩风化产物，是沉积物最主要的来源，也是构成主要沉积岩的基本物质。如母岩风化的碎屑物质是构成陆源碎屑岩（砾岩、砂岩、粉砂岩）的主要成分；不溶残积物质是泥质岩的主要成分；溶解物质则是构成化学或生物化学岩（碳酸盐岩和蒸发岩等）的主要成分。

沉积物的母岩，即先成岩，可以是岩浆岩、变质岩，也可以是先成的沉积岩。母岩风化是指地表岩石在温度变化、大气、水、生物等因素作用下，发生的机械破碎和化学变化。按作用性质，可分为物理风化、化学风化和生物风化。其中化学风化是母岩风化的重要方面。化学风化过程中伴有一系列的地球化学变化，如矿物相的转变、元素的活化迁移等。

1. 矿物相的转变

母岩中的一些原生矿物相，尤其是深成母岩中的原生矿物相，在地表条件下往往是不稳定的，在风化过程中常常被分解并向地表条件下稳定的矿物相转变。如辉石相变为蒙脱石、斜长石相变为伊利石等。

在风化带中，矿物相的变化具有明显的阶段性，一种原生矿物随着风化程度的加深，通过一系列中间阶段，依次形成一些过渡性矿物，然后转化为与风化环境取得平衡的矿物。下面是一些造岩矿物在风化过程中的相变规律：

辉石→绿泥石→水绿泥石→蒙脱石→多水高岭石→高岭石；

黑云母→蛭石→蒙脱石→高岭石；

钾长石→绢云母→伊利石→高岭石。

在风化带中，各种造岩矿物的稳定性不同，它们抗风化的能力也有明显的差异。Goldish（1938）和 Blatt 等人（1972）经过研究，总结出风化带中矿物的稳定性序列（图8.1）。该稳定序列与鲍温的结晶反应系列完全相同，但两者意义不同。在稳定序列中自上而下稳定性增加，表明矿物的结晶条件愈接近地表，在风化带中稳定性愈高。

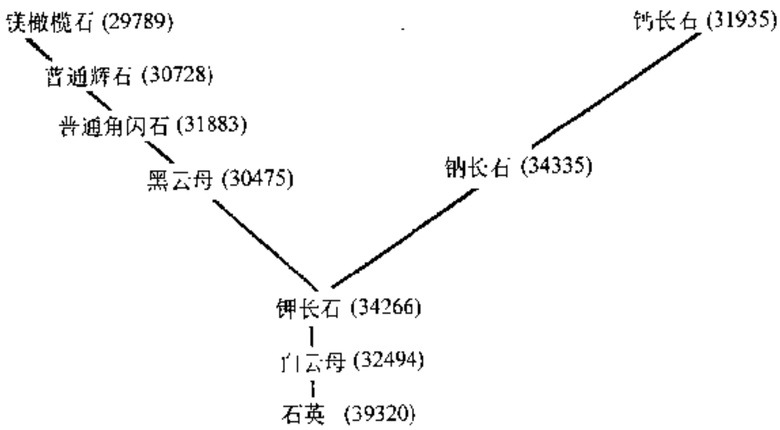


图8.1 在风化带中矿物稳定序列

矿物的稳定性与其化学成分具有一定的相关性，据此，Reiche（1950）提出用风化势能指数（*WPI*）来表示矿物的稳定性。其计算公式为：

$$WPI=100\times[K_2O+Na_2O+CaO+MgO+H_2O]/[SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3+MgO+CaO+Na_2O+K_2O]$$

指数愈大，稳定性愈小。

2.元素的活化迁移

母岩风化过程中元素的活化迁移主要表现在一些元素的淋滤分散和另一些元素的残积富集。各种元素在特定的风化条件下活化迁移的能力是不一样的，亦即各种元素从母岩中析出的难易程度不同，因而造成不同元素按一定顺序从母岩中分离出来——元素的风化分异。

波雷诺夫（1934）首先提出可用河水中元素的含量与该河流域的岩石中相应元素的比值，来判断元素的相对活动性。彼列尔曼（1955）在此基础上，提出用“水迁移系数——*K*”来衡量元素在风化带中的迁移能力。此系数为河水干渣中的元素含量与该河流域岩石中相应元素含量的比值。*K* 值愈大，表明该元素的迁移能力愈强。“水迁移系数”的计算公式如下：

$$K=100\times\frac{m}{an}$$

式中：K——元素的水迁移系数；m——元素在河水中的含量（mg/l）；a——河水中矿物质残渣总量（mg/l）；n——元素在该河流域岩石中的平均含量（%）。

根据计算，彼列尔曼将风化带中的元素分为五类：

1）最易迁移元素（$K=n\times10\sim n\times10^2$）：Cl、Br、I、S；

2）易迁移元素（$K=n\sim n\times10$）：Ca、Mg、Na、F、Sr、K、Zn、Pb；

3）迁移元素（$K=n\times10^{-1}\sim n$）：Cu、Ni、Co、Mo、V、Mn、P、Si（硅酸盐中）；

4）弱迁移元素（$K<n\times10^{-1}$）：Fe、AL、Ti、Sc、Y、REE…；

5）几乎不迁移元素（$K\approx n\times10^{-10}$）：Si（石英中）。

上述每一类元素又是按"水迁移系数"降低的顺序排列的。从迁移序列中可看出，各种元素的迁移能力相差很大。这就形成了原来共生的元素在风化过程中因迁移能力的差异而发生分异。迁移能力最强的Cl、S等元素最先从风化带中流失；其次是Ca、Mg、Na、F等；K、Mn、P等元素迁移能力相对较弱；Al、Fe、Ti等迁移能力很弱，往往残留原地形成红土或铝土。

在风化带中，不同的风化阶段，元素的活化迁移也有一定的规律：

1）碎屑阶段：以物理风化为主，元素几乎不发生迁移。

2）饱和硅铝阶段：岩石中如有氯化物和硫酸盐将全部溶解，Cl和SO_4全部被带出。然后在CO_2和H_2O的共同作用下，铝硅酸盐和硅酸盐矿物开始分解，游离出K、Na、Ca、Mg，其中Ca和Na的流失要比K和Mg容易。这些阳离子的存在，使介质呈碱性反应，致使一部分SiO_2转入溶液。这个阶段形成的粘土矿物有蒙脱石、伊利石、绿泥石等。同时，碱性条件下难溶的碳酸钙开始堆积。

3）酸性硅铝阶段：碱金属和碱土金属大量被溶滤，SiO_2进一步游离出来。随着有机质分解形成大量有机酸和CO_2，使环境介质转为酸性。上阶段形成的矿物进而转变为在酸性条件下稳定的不含碱金属和碱土金属的粘土矿物高岭石、埃洛石等。

4）铝铁土阶段：此阶段铝硅酸盐矿物彻底分解，碱金属和碱土金属全部游离出来，SiO_2也大量流失。可迁移的元素几乎全被带走，剩下的主要是铁和铝的氧化物及部分二氧化硅。

二、搬运沉积地球化学

如前节所述，母岩风化的产物可分为三类：碎屑物质、不溶残积物质和溶解物质。其中碎屑物质、不溶残积物以机械方式搬运和沉积，其搬运和沉积作用受流体力学定律所支配；而溶解物质常以化学方式搬运和沉积，其搬运和沉积作用受物理化学和地球化学定律所控制。

溶解物质的搬运方式主要有两种：即胶体溶液和真溶液。溶解物质以何种方式搬运，取决于该物质的溶解度和介质条件。地表条件下，Al、Fe、Mn、Si的氧化物难溶于水，常呈胶体溶液搬运；而Ca、Na、Mg的盐类则常呈真溶液搬运（图8.2）。

1.胶体溶液的搬运与沉积

地表常见的胶体化合物见表8.6。胶体溶液与真溶液比较有如下特点：离子团较大；表

而带有电荷，带正电荷的为正胶体，带负电荷的为负胶体；正负胶体普遍具有吸附现象。

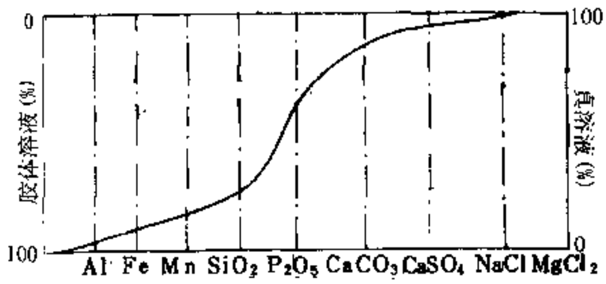


图8.2　在自然界中胶体溶液与真溶液的分布情况

表8.6　自然界常见和正负胶体

正　胶　体	负　胶　体
$A.(OH)_3$　$Fe_2(OH).$	PbS、CuS、CdS、As_2S_3、Sb_2S_3等胶化物
$Cr(OH)_2$　$Ti(OH)_4$	S、Au、Ag、Pt
$Ce(OH)_4$　$Cd(OH)_2$	粘土质胶体、腐殖质胶体
$CuCO_3$　$MgCO_3$	SiO_2　SnO_2
CaF_2	MnO_2　V_2O_5

胶体溶液的搬运和沉积取决于胶体在搬运介质中的稳定性，而胶体的稳定性又受下列因素的影响：1）胶体粒子的布朗运动；2）带电胶体粒子间的相互作用；3）带电胶体粒子与溶剂间的亲和作用。

沉积介质中搬运的胶体，当条件发生变化，胶体溶液失去稳定性，就会发生聚沉。促使胶体凝聚和沉积的因素主要有：

1）相互中和：带有相反电荷的两种胶体相遇，因电荷中和而发生凝聚。例如，带正电荷的氢氧化铁胶体与带负电荷的二氧化硅胶体中和形成含二氧化硅的褐铁矿；三氧化二铝胶体与二氧化硅胶体中和，凝聚晶化形成高岭石，其反应过程如下：

$$2Al_2O_3\cdot nH_2O+4SiO_2\cdot nH_2O = Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8+nH_2O$$

自然界中负胶体多于正胶体，故正胶体易于在搬运早期就中和沉淀，而负胶体常可搬运得更远。

2）电解质作用：加入电解质后可使胶粒表面吸附的带相反电荷的离子中和，从而使胶体的扩散层变薄，电动电势降低，导致胶体失稳而凝聚。海水中含有大量电解质，当河流携带的胶体与海水相遇，就可形成凝胶沉淀。因此在三角洲和海岸沉积中常可见到大量粘土和氧化硅等胶体沉积物，有时可聚集成铁、锰、铝等沉积矿床。

3）蒸发作用：胶体溶液的蒸发浓缩也会引起胶体凝聚，原因是一方面浓度增大造成胶粒碰撞的机会增多，另一方面蒸发浓缩也使溶液中电解质的浓度增大。

除上述主要因素外，沉积介质的 pH 值也对胶体的凝沉产生影响。如高岭石在酸性介质中（$pH<6.8$）发生凝聚，而蒙脱石在碱性介质中（$pH>7.8$）才能凝聚。此外，pH 值对两性胶体也有明显影响。

2. 真溶液的搬运与沉积

溶解物质中的氯、硫、钙、钠、钾、镁等常呈真溶液的方式搬运；有时铁、锰、铝等也可呈真溶液的方式搬运。

真溶液的搬运与沉积主要取决于搬运物的溶解度或溶度积（K_{sp}）。当溶液中某种物质的离子浓度超过其相应的溶解度或溶度积时，该物质就会沉淀析出，反之则要溶解。例如，硬石膏的溶度积为（6.1×10^{-5}），当溶液中$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]>6.1\times10^{-5}$时，就有硬石膏沉淀，反之，加入硬石膏则会溶解。

真溶液的搬运和沉积受溶解度或溶度积的控制，而后者又受到介质pH值、Eh值、温度、压力、CO_2含量等因素的影响。

1）pH值：pH值的影响因溶解物质而异。有些物质的溶解度随pH值增大而增加，如二氧化硅在pH=5时，其溶解度为109mg/l，pH=6时，为218mg/l，pH=11时则增加到378mg/l。但有些物质恰相反，如$CaCO_3$在pH>8时溶解度最小。因此在酸性介质中，SiO_2沉淀而$CaCO_3$溶解，而在碱性介质中则相反。

铁、铝氢氧化物的溶解度与pH值的关系比较复杂。高价铁在pH=2～3时呈$Fe(OH)_3$的形式沉淀；pH为5时，呈$Fe(OH)_2$的形式沉淀；当pH=6～7时，如溶液中含有CO_2，就呈$FeCO_3$形式沉淀。而铝在pH=4～10时最为稳定，以$Al(OH)_3$形式沉淀；而在pH<4或>10的强酸或强碱条件下则易溶解。磷与铝的情况相似。

2）Eh值：Eh值对铁、锰等变价元素的溶解和沉淀影响较大。铁、锰元素在氧化条件下呈赤铁矿、软锰矿沉淀；在弱氧化-弱还原条件下，形成海绿石；在还原条件下呈低价的菱铁矿、菱锰矿沉积；在强还原条件下则生成黄铁矿、硫锰矿。而且，低价的铁、锰矿物的溶解比高价的要大数百倍以至数千倍，因此低价铁、锰比高价铁、锰容易活化迁移。

通常可将氧化-还原系统中矿物相的稳定性绘成pH-Eh图解，在图上把各种反应的Eh值表示为pH值的函数。这种图解可以根据所有固相的自由能数据作出，可以编制各种浓度及各种化学成分的图解。图8.3是主要铁矿物的pH-Eh稳定区图解。

3）温度与压力：一般来讲，物质的溶解度随温度的增高而加大。在常温下，SiO_2的溶解度很低，但随着温度的增高，其溶解度急剧增加。因此，在现代大洋或大陆热泉中，含有大量的SiO_2，这些热泉喷溢后，随着温度的降低，溶解的SiO_2便以硅华或硅岩的形式沉淀下来。

此外，温度还可以改变化学反应的方向，降低温度有利于化学平衡向放热方向移动，反之则相反。

压力增大时，化学平衡向着体积减少的方向移动，反之则相反。压力对溶解度的影响不大，但对溶液中CO_2含量的影响却很大。

4）溶液中CO_2含量：CO_2的含量对碳酸盐的沉淀和溶解影响很大，从下面反应式：

$$CaCO_3+CO_2+H_2O \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2$$

可以看出，当CO_2含量增大时，平衡向右移动，碳酸钙溶解；CO_2含量减少，碳酸钙沉淀。

水中的CO_2含量又与温度、压力有关。温度升高，CO_2含量减少，所以在热带及亚热带海水中可见到较多的$CaCO_3$沉淀。压力增大，CO_2含量增加，因之地下水中CO_2含量比地表水多，所以在石灰岩溶洞及泉水出口处，常有石钟乳、钙华沉积。

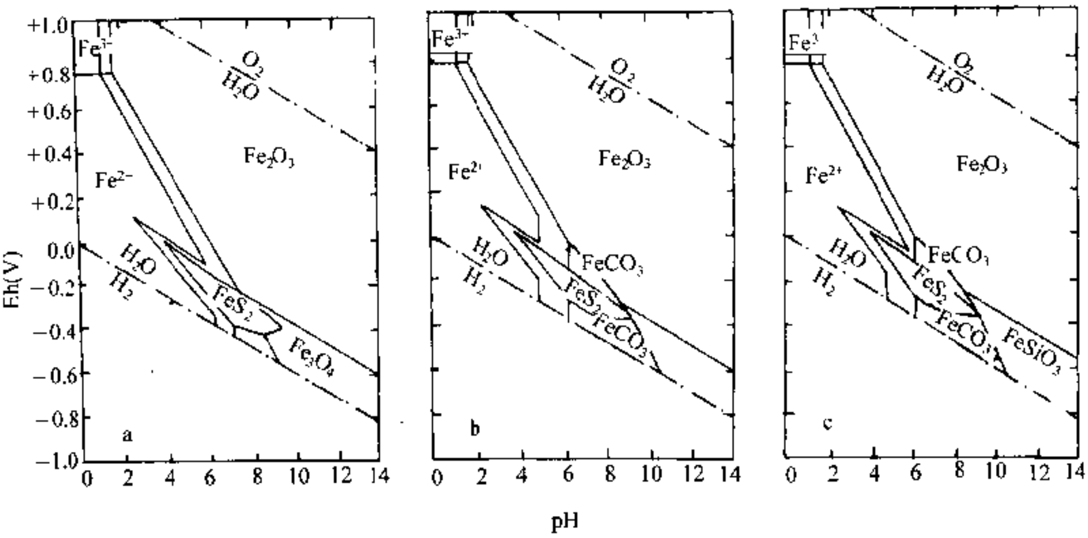


图8.3　主要矿物的 pH-Eh 稳定图解

（据 R. M. Garrels，1960）

$t=25℃$；$P=101325Pa$；a 缺硅及 CO_2，$\Sigma S=10^{-6}$；b 缺硅、$\Sigma CO_2=10^{-2}$，$\Sigma S=10^{-6}$；c 缺硅，$\Sigma CO_2=10^{-2}$，$\Sigma S=10^{-6}$

综上所述，溶解物质的搬运和沉积是与一定的地球化学条件相联系的。

三、埋藏成岩地球化学

沉积物沉积下来后，从松散状态到形成坚硬岩石还要经历一系列物理化学变化。这些变化主要有：压实、压溶、胶结、交代、重结晶和矿物的多相转变以及与其相伴的元素的活化迁移与重组等。下面就其中有关的地球化学问题作简要论述。

1. 矿物相的变化与自生矿物的形成

沉积物被埋藏后，由于物理化学环境发生变化，原先稳定的矿物在新的条件下不再稳定，从而导致矿物相的变化。在埋藏成岩阶段，矿物相的变化有多种形式，其中包括原有矿物的溶解、交代、重结晶以及多相转变等。

在新的环境条件下，一些原有的沉积矿物不再稳定而溶解。原有矿物溶解后可在沉积岩中留下溶蚀孔。有时一种矿物溶解的同时，另一种新生矿物发生沉淀，以占据原有空间，这种现象在沉积学上称为交代作用。如方解石被白云石交代和碳酸盐被 SiO_2 交代等。

沉积物埋藏后，温度压力增高，一些矿物在新的条件下，以溶解-再沉淀或固体扩散等方式，使细小晶粒集结成粗大晶粒，这一过程称为重结晶作用。

沉积物埋藏后，一些结构不稳定的矿物相向结构稳定的矿物转变。沉积岩中，最常见的是文石和高镁方解石向方解石的转变；此外，沉积岩中还常见非晶质 SiO_2 转变为玉髓或石英。

随着埋藏深度的加大，压力和温度的增加，还会引起粘土矿物的重结晶和相转化。一般情况下，随着埋深的增加，高岭石和蒙脱石会逐渐转变为伊利石或绿泥石。

在埋藏成岩阶段，除原有矿物的溶解和相变外，还有新生矿物的形成。在沉积期后各阶段新生成的矿物，称自生矿物。常见的自生矿物有海绿石、绿泥石等硅酸盐矿物；方解石、菱铁矿等碳酸盐矿物；石英、蛋白石等氧化矿物以及黄铁矿、白铁矿等硫化矿物。这些矿物往往形成于特定的条件下，因此可作为判别成岩环境的重要标志。

2. 元素的活化迁移与重组

沉积物埋藏后，在矿物相变化与自生矿物形成的同时，时常伴有元素的活化迁移与重组。不同的沉积物，活化迁移的元素类型与形式不同。下面以几种主要的沉积类型为例分别述之。

（1）砂岩：砂质沉积物埋藏后，与地层水相互作用，导致一些元素的活化迁移与重组。由于砂质沉积物的矿物成分主要是石英、长石和其它一些铝硅酸矿物，因此，活化迁移进入流体的元素主要有 Si、Ca、K 等。

$$SiO_2+2H_2O \rightarrow H_4SiO_4$$

$$CaAl_2Si_2O_8+2H_2O+2CO_2 \rightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_4+Ca^{2+}+2HCO_3^-$$

$$2KAlSiO_8+2CO_2+7H_2O \rightarrow 2K^++Al_2Si_2O_5(OH)_4+4H_4SiO_4+2HCO_3^-$$

埋藏成岩阶段，一些元素进入流体的同时，另一些元素（Ca、Fe、Mg、Na 等）则从流体转入固体：

$$Ca^{2+}+2HCO_3^- \rightarrow CaCO_3+CO_2+H_2O$$

$$Fe^{2+}+2HCO_3^- \rightarrow FeCO_3+CO_2+H_2O$$

$$Fe+2H_2S \rightarrow FeS_2$$

$$2SiO_2+0.5H_2O+H^++Na^++CaAl_2Si_2O_8 \rightarrow NaAlSi_3O_8+0.5Al_2Si_2O_5(OH)_4+Ca^{2+}$$

$$5MgCO_3+Al_2Si_2O_5(OH)_4+SiO_2+2H_2O \rightarrow Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8+5CO_2$$

稳定同位素研究表明（Longstaffe，1983），砂质沉积物埋藏后，物质的迁移与重组有一定的规律。在浅埋较低温（20～40℃）条件下，生成绿泥石矿物；在中低温（50～60℃）条件下，生成碳酸盐矿物；埋深继续加大，依次出现石英的次生加大（65～80℃）和钠长石化（150℃±）。当然这一规律不是绝对的，物质的迁移与重组除受温度、压力影响外，还与沉积物成分及与之作用的流体性质有关。

（2）粘土岩：粘土质沉积物在埋藏成岩阶段，除可发生砂岩中所发生的元素的迁移与重组外，还有一些自身的特点。

构成粘土质沉积物的矿物主要是粘土矿物，它们在埋藏成岩阶段最显著的变化是脱水脱硅：

$$(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O+K \rightarrow KAl_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2+SiO_2+nH_2O$$

$$Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8+K \rightarrow KAl_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2+SiO_2+nH_2O$$

研究表明，除上述变化外，还有以下表8.7所列元素的带进带出（以蒙脱石转变为伊利石为例，表8.7，据 Hower，1976）：

表8.7　蒙脱石转变为伊利石反应中元素的带进带出

元　素	蒙脱石（mol/100g）	伊利石（mol/100g）	元素带进(－)带出(＋)*(mol/100g)
Si	1.002	0.960	+0.229
Al	0.478	0.578	0.000
Fe	0.079	0.049	+0.045
Mg	0.083	0.058	+0.040
Ca	0.031	0.007	+0.030
Na	0.027	0.009	+0.023
K	0.054	0.115	−0.051

* 以 Al 不变折算

（3）碳酸盐岩：最常见的碳酸盐岩是石灰岩和白云岩。因此，参与作用的金属元素主要是 Ca、Mg；其次是 Mn、Fe、Sr 等。

研究表明，最初形成的碳酸盐沉积物的组成矿物主要是文石或高镁方解石。而这两种矿物在埋藏成岩阶段是不稳定的，因此必然向稳定的矿物相转变。

文石是方解石的同质多相变体，在埋藏成岩阶段向稳定的方解石转变。这种转变主要表现为结构的变化，化学成分变化不大。

高镁方解石与普通方解石比较，Mg 的含量较高（$MgCO_3$摩尔含量可达18%）、晶格稳定性较低。在埋藏成岩阶段，高镁方解石有两种变化趋势：1）去镁转变为普通方解石；2）加镁转变为白云石。前者往往是高镁方解石与低盐度流体相互作用所致；后者则往往是在高镁方解石与富镁高盐度流体相互作用的产物。

需要指出的是，混入原始碳酸盐沉积物晶格的微量元素，如 Fe、Mn、Sr、Ba 等，经成岩变化，往往被排出而进入流体。

四、沉积环境的地球化学标志

1. 盐度

盐度是划分沉积环境、区分海陆相沉积物的重要指标。不同盐度条件下形成的沉积物，其元素分配和同位素组成不同，据此，可判别沉积环境的盐度。

（1）元素地球化学标志：在沉积作用过程中，沉积物与介质之间存在着复杂的地球化学平衡，不同元素在不同环境中的含量和比值就会存在差异，这是元素地球化学标志的理论依据。下面介绍几种常用的判别标志：

Rb/K 比值：研究表明，海相沉积物的 Rb/K 比值往往大于0.05，半咸水沉积物的介于0.03至0.05之间，淡水沉积物的则往往小于0.03。

B/Ga 比值：海相沉积物的 B/Ga 比值大于4，而淡水沉积物的则小于3，半咸水沉积物的介于二者之间。

Sr/Ba 比值：Sr/Ba 比值与盐度呈正相关关系，据统计，比值大于1者多为海相沉积，小于1者多为陆相沉积。

此外，Cr、Cu、Ni、V 等元素的含量，在海陆环境中也有明显差异，一般情况下，海相沉积物比陆相沉积物高三分之一至一倍。

（2）同位素地球化学标志：一些同位素分馏与环境盐度存在一定的相关关系，比如，

在一定温度下，氧同位素与海水盐度大致成正相关关系（图8.4），因此，根据沉积物某些同位素的组成，便可了解其形成环境的盐度。

Keith 和 Weber（1964）根据氧、碳同位素组成，提出了一个区别海、陆相碳酸盐沉积的经验公式：$Z=2.048\ (\delta^{13}C+50)\ +0.498\ (\delta^{18}O+50)$。$Z>120$时为海相，$Z<120$时为陆相。

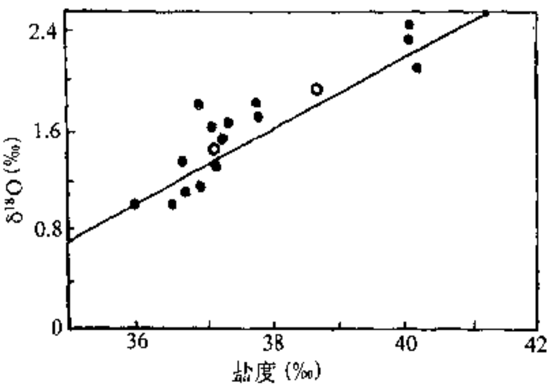


图8.4 海水 $\delta^{18}O$ 值和盐度的关系

（据 Lowenstein 等，1957；Swart 等，1980）

2. 温度

目前判别环境温度的有效方法是同位素测温。在沉积环境氧同位素组成不变的情况下，与之平衡的沉积物氧同位素组成是环境温度的函数。表8.8是一组氧同位素测温的经验公式。

表8.8 氧同位素测温经验公式表

测温方程	说明
$t℃=17.04-4.34(\delta_{方解石}-\delta_{水})+0.16(\delta_{方解石}-\delta_{水})$	$\delta_{方解石}$：25℃时方解石与100%磷酸反应产生的 CO_2 的 $\delta^{18}O$ 值
$t℃=13.85-4.54(\delta_{文石}-\delta_{水})+0.04(\delta_{文石}-\delta_{水})$	$\delta_{水}$：25℃时与水平衡的 CO_2 的 $\delta^{16}O$ 值适用于100℃以下
$\Delta_{石英-水}=1.919\times10^6/t^2+8.582\times10^3/t-18.98$ $\Delta_{磁石-水}=3.09\times10^6/t^2-3.92$	
$t℃=111.4-4.3(\delta_{磷灰石}-\delta_{水}+0.5)$	$\delta_{磷灰石}$：磷灰石的 $\delta^{18}O$ 值
$t℃=111.3-4.38(\delta_{磷灰石}-\delta_{水})$	

白垩纪的古环境温度是举世关注的问题。我们根据中国南方白垩纪红层中同沉积碳酸盐矿物氧同位素的研究，推算出当时的古环境温度在30℃以上，证实了“白垩纪比现代更温暖”的科学论断。

3. 氧化还原条件

氧化还原条件不仅影响元素的含量，而且还控制着元素的价态。如在氧化条件下，Fe、Mn 等变价元素常以高价态存在，在还原条件下，则以低价态存在。除 Fe、Mn 元素外，REE 中的 Ce、Eu 也可作为环境氧化还原状态的指标。一般情况下，Ce、Eu 的亏损指示氧化环境，正常或过剩为还原环境。地球历史上化学沉积物研究表明（图8.5），太古宙至古元古代海水缺氧，沉积物中 Eu 富集，Ce 正常；中-新元古代之交海水转向氧化环境，游离氧开始进入大气圈，该期间的沉积物 Eu 含量趋于正常或略亏损，Ce 则明显亏损；新元古代后，海洋中氧含量进一步增加，Eu、Ce 皆为亏损。

第三节 变质作用

地壳已存岩石（火成岩或沉积岩）在物理化学环境改变时，其化学成分、矿物成分

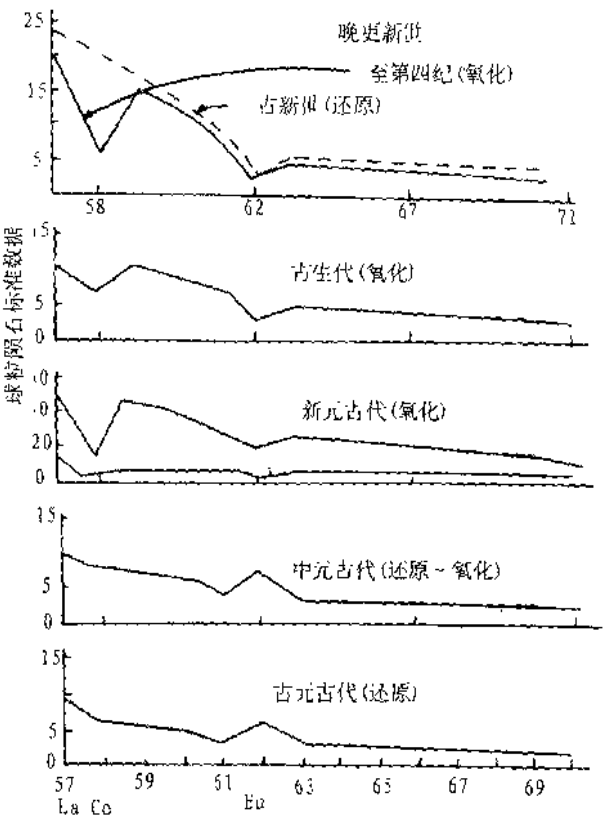


图8.5　古元古代-古生代及南大西洋第三纪-第四纪沉积岩（物）REE球粒陨石标准化曲线

和结构构造均发生调整，这种固态条件下的改造过程称变质作用。从地球化学角度讲，变质作用就是元素重新组合、再分配和迁移的过程。所以，作为其产物的变质岩，既受原岩的控制（具继承性），又受变质作用物理化学条件的制约。地球化学是追溯这种历史过程的一个重要方面。

一、变质相、变质相系及变质作用 PTt 轨迹

1. 变质相

变质相的概念是Eskola (1915) 于本世纪初提出的，指变质作用过程中一系列不同成分原岩在一定物理化学条件下同时形成的一套矿物共生组合。实质上，变质相与变质带和变质级一样，代表一个变质地区的变质作用强度。在变质作用过程中，随着温度和压力的增加，依次形成不同的变质相。但关于变质相的划分方案及其区分标志，目前的意见还不完全一致。Eskola (1920)[12]和 Turner (1968)[19]分别划分出8个相和11个相（图8.6），Miyashiro (1973)[51]则划分出3个系列19个相。我国目前多使用董申葆等 (1986)[13]和贺同兴等 (1988)[1]的划分方案，主要基于温度划分出4个相组，并进一步区分出9个相，外加

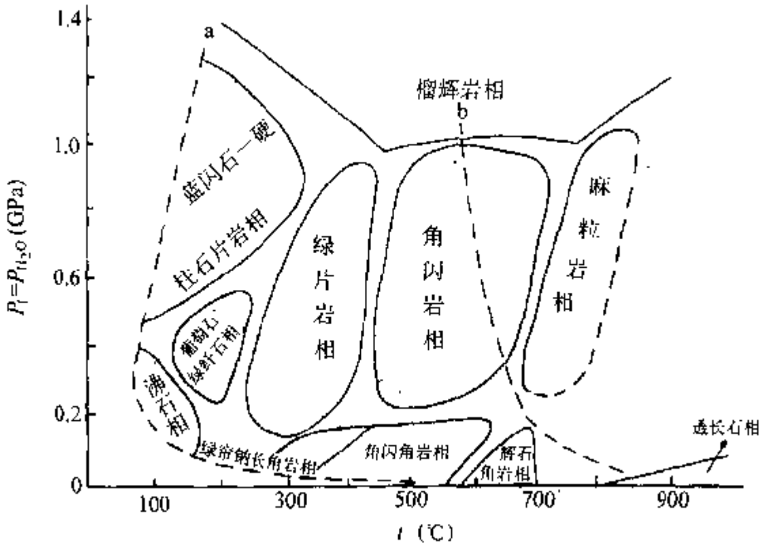


图8.6 变质相的 P_t ($=P_{H_2O}$)- t 图解

(据 Turner 1968)[59]

a 无变质区上限界线；b 花岗质岩石最低重熔曲线

一个榴辉岩相。由于接触变质相（角岩相）与区域低压型变质相相似，故未列为独立相。各变质相的特征及 P-t 区间列于表8.9中。变质相的边界一般以某些特定的变质反应来标定，而每一相的矿物组合多用矿物共生图解（如 ACF，AKF，AFM 等）来表达。

表8.9 变质相的划分

变质相		特征矿物和常见矿物	$P-t$ 区间
亚绿片岩相	浊沸石相	浊沸石、斜钙沸石	200～350℃ 0.2～1.2GPa
	葡萄石—绿纤石相	葡萄石、绿纤石	
	蓝闪石—硬柱石相	蓝闪石、硬柱石、硬玉、文石	
绿片岩相	蓝闪绿片岩相	蓝闪石、多硅白云母、绿泥石、绿帘石、阳起石	350～500℃
	低绿片岩相	钠长石、绿泥石、绿帘石、阳起石、白云母(绢云母)	
	高绿片岩相（绿帘角闪岩相）	铁铝榴石、硬绿泥石、普通辉石、黑云母	0.2～1.0GPa
角闪岩相	低角闪岩相	十字石、蓝晶石/红柱石、堇青石、铁铝榴石、黑云母	500～700℃
	高角闪岩相	夕线石＋钾长石、铁铝榴石、普通角闪石、透辉石	0.2～1.0GPa
麻粒岩相	麻粒岩相	紫苏辉石、透辉石、铁铝榴石、普通角闪石、黑云母	＞700℃、0.2～1.0Gpa
榴辉岩相	榴辉岩相	钙铁镁铝榴石、绿辉石、蓝闪石、蓝晶石	400～＞900℃、＞1.0Gpa

当前，对几个基本变质相的认识趋于一致，但榴辉岩相存在与否争论颇大，且在80年代之前基本上处于否定状态。近年的研究获得如下一些重要发现：(1) 属于榴辉岩相的非镁铁质高压岩石越来越多；(2) 榴辉岩相与其它变质相均为转变关系；(3) 许多看似正常的片麻岩中含有高压矿物残留或其结构残迹。所以，我们认为榴辉岩相的地位应予肯定，只是这个高压变质相由于后期中低压退变质作用的强烈改造而不易识别。榴辉岩相大

致跨过了约有1.0～4.0GPa、400～900℃的*P-t*区域，显然应该做进一步的划分。根据石英-柯石英相变曲线可划分出石英榴辉岩相和柯石英榴辉岩相两个基本相，而石英榴辉岩相又可按温度划分出低温、中温和高温三个亚相（表8.10、图8.7）。应当指出的是，榴辉岩的成因有其多样性，不能将所有的榴辉岩都划成榴辉岩相。

表8.10　榴辉岩相的划分

	榴辉岩相	特征矿物组合	温度（压力）范围	实　例
石英榴辉岩相	低温亚相	蓝闪石+黝帘石+硬柱石	400～550℃	新喀里多尼亚
	中温亚相	高镁蓝闪石/冻蓝闪石+蓝晶石+黝帘石	550～650℃	Tauern构造窗
	高温亚相	蓝晶石+滑石	650～900℃	挪威西部片麻岩区
柯石英榴辉岩相		柯石英+金刚石	＞600℃、＞2.6GPa	大别-苏鲁地区

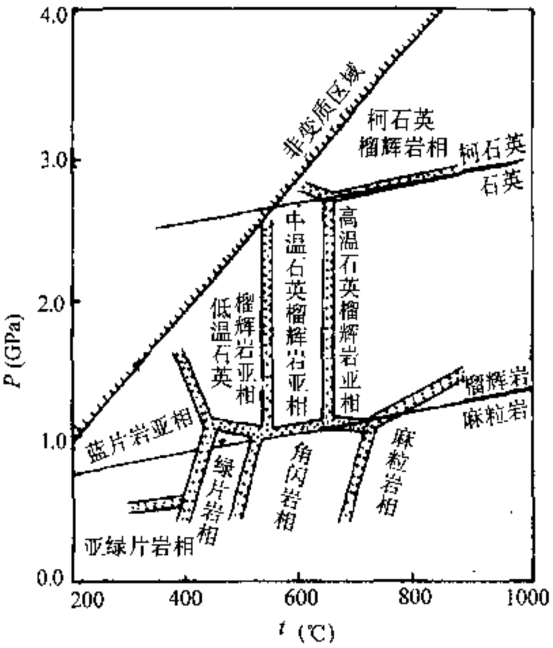


图8.7　榴辉岩相的划分

（据刘晓春等，1994）[11]

传统的变质相理论只考虑了温度、压力和原岩三个因素，而近年对流体-岩石相互作用的研究表明，变质流体也是影响变质作用的一个独立的强度因素，流体的性质可以控制变质相的转变和矿物共生组合的变化。例如，刘树文（1992）[10]对冀东地区太古宙高级变质作用的研究发现，该区角闪麻粒岩相变质阶段由于水活度较高（a_{H_2O}＞0.55），其变质温度（750～850℃）明显高于水活度较低（a_{H_2O}＜0.35）的麻粒岩相变质阶段的变质温度（700～750℃）。赵国春等（1994）[33]对闽北麻源群递增变质带的研究也发现，蓝晶石带因其水活度较低（X_{H_2O}＜0.2），变质温度（480～500℃）明显低于水活度较高（X_{H_2O}＞0.9）的石榴子石带和十字石带的变质温度（500～600℃），并通过热力学计算证明变质流体组成的变化可导致某些特征变质矿物超前或滞后100～150℃出现。所以，变质相的划分应充分考虑流体这一重要因素，传统的变质相分类（假设a_{H_2O}=1）可能要向以温压条件和流体性质为基础的三端员变质相分类方向发展，从而使变质相理论得到进一步完善和充实。

2. 变质相系

变质相系的概念是Miyashiro（1961）首次提出的。他认为，在一个变质地区内，因温度和压力的变化范围较大，故其所形成的矿物组合不能用一个变质相来代表，而只能用一系列变质相表示，即使在单一变质相地区，由于温压的变化也往往形成一系列变质亚相或变质带，这一系列的变质相就称为变质相系。为了更好地表述变质相系，Miyashiro引

用了地热梯度的概念，实质上它是一条温压条件随深度变化的曲线。他认为一个变质相系的各个变质相（带）具有相同的地热梯度值，它受--定地区的地质环境所制约。根据地热梯度的变化可将变质相系划分为三个基本类型和两个过渡类型(图8.8)。变质相系明确地

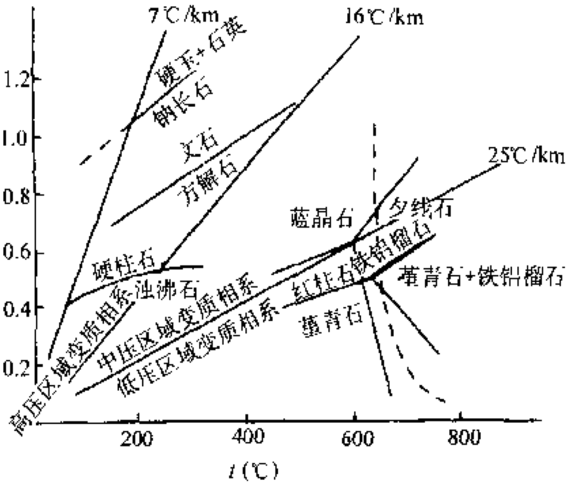


图8.8 变质相系的 P-t 图解

(据 Miyashiro，1973)[71]

表示了变质作用的物理化学条件和这一地区的地质条件的从属关系，从而打破了长期以来把变质相作为单纯物理化学作用来研究的观点，将变质作用的研究引向与大地构造环境相结合，从而开辟了变质地质学这门新学科。

毫无疑问，变质相系的提出曾对变质岩石学的发展起到了巨大的推动作用。然而，随着研究的不断深入，人们越来越发现这 -理论存在许多问题（庄育勋，1991)[34]。(1) 形成 -系列变质相（带）的变质作用发生于造山带挤压缩短、隆起剥蚀阶段，在这一过程中地热梯度不是稳态的，而是瞬变的，变质相系与变质作用过程中实际存在的地热梯度无关；(2) 变质温度和压力不随深度呈正相关变化，而是各有其独立控制因素，导致地热梯度在空间上也有强烈改变，所以用地热梯度来描述变质作用是不合适的；(3) 同一变质相系的各个变质相（带）温度、压力并非同时到达，有--个低级到高级的先后形成顺序，即各变质相（带）不是等时的，而是有一个递进演变的过程。变质相系只把变质相（带）在空间上的展布简单地与深度联系起来，忽略了时间因素，因而其地质意义也受到严重挑战。近年变质作用 PTt 轨迹的提出可算是对变质相系理论的重大修正。

3. 变质作用 *PTt* 轨迹

现代研究表明，变质作用不是一种静态变化，而是一种动态过程。所谓变质作用 PTt 轨迹，就是指岩石从变质历史的起点到被剥蚀露于地表所经历的 P-T 条件的连续变化过程。这一概念是由 England 和 Richardson (1977)[40]首次提出，England 和 Thompson (1984)[41]正式确定的。按照这一理论，变质相和变质相系均代表高峰变质作用条件，Miyashiro 的地热梯度曲线只是高峰 P-T 条件的连线，可称为野外变质梯度（图8.9)。变质作用 PTt 轨迹的研究为变质岩石学开辟了一条新途径，其主要意义在于能反映与特定

地球动力学过程有关的温度和压力变化的态势，并用以探讨和解决岩石圈的构造演化过程。

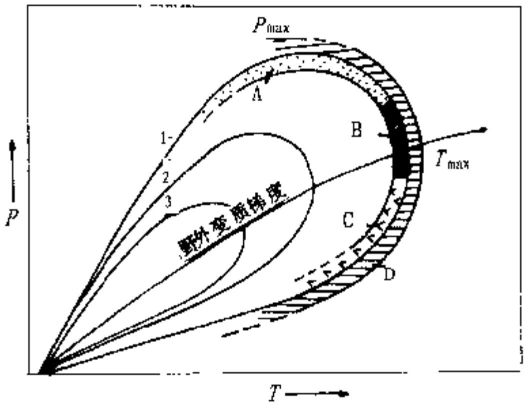


图8.9 表示单个岩石样品所遵循的 *P-T* 轨迹（1，2，3）与野外变质梯度之间关系的 *P-T* 简图[57]

A.矿物包体在变嵌晶状主晶颗粒中被捕获的区间；B.从地质温度和压力测量得出的高峰变质条件；C.根据重新调整的矿物平衡得出的退化变质轨迹；D.流体包裹体被捕获的区间

变质作用 *PTt* 轨迹的确定方法主要有两种（详见韩郁菁，1993）[4]。(1) 正演法（热模拟法）：引用一些基本热参数的估计值如热导率、生热量等来进行数学模拟，确定岩石在一定构造环境中可能经历的 *PTt* 轨迹。(2) 反演法：通过地质和岩石学矿物学研究再造变质作用的 *PTt* 轨迹，是目前最常用的方法。

通过近年的研究已初步建立了不同地球动力学过程的 *PTt* 轨迹，主要有以下三类（详见卢良兆，1991）[15]。(1) 大陆碰撞带：*PTt* 轨迹顺时针方向，热高峰期常滞后于压力高峰期，并以常出现近等热减压为特征。这类 *PTt* 轨迹一般形成中压相系矿物组合，而高压超高压岩石在压力到达高峰之后常未经加热，直接出现降温减压的轨迹。(2) 岛弧和大陆边缘造山带：*PTt* 轨迹为逆时针方向，开始阶段以增温为主，接着以增压为主，温度压力同时到达高峰，而后以近等压冷却为特征。这类 *PTt* 轨迹有利于形成低压相系变质作用类型。(3)大陆拉张环境：*PTt* 轨迹的特点是，前期拉张阶段以减压同时增温为主，有时为等温减压，拉张停止后的晚期阶段则以近等压冷却为特征。许多低压麻粒岩相变质作用可能形成于这种构造环境。

变质作用 *PTt* 轨迹明确地把时间引入到变质作用研究中来，使变质作用过程由定性研究向定量化方向发展，并将变质作用演化与地球动力学过程有机地结合起来，这在理论、研究的指导思想和方法上都有重要突破。然而，作为一种新理论，它还存在着某些缺陷和不足之处，主要表现在以下几个方面。(1)*PTt* 轨迹热模拟的前提是一维热传导和上地幔热补给恒定，但造山带热的空间分布一般是不均匀的，可能还有与岩浆或流体相有关的热源。所以近来已提出二维热传递模式，也有些学者提出建立二度空间的 *PTs*（空间）*t* 轨迹，用以表示时空变化规律（庄育勋，1991）[34]。(2) 反演的 *PTt* 轨迹一般由几组 *PT* 值所标定的点连接而成，具有很大的推断性和不确定性，很难推断它们是代表一次变质事件的几个连续阶段，还是分属于不同变质事件。(3) *PTt* 轨迹中 *t* 的确定在理论上

是可行的，但实际应用存在很多问题。当前比较成功的是确定高峰变质之后岩石的冷却年龄，早期历史则难以测定。使用离子或激光探针技术测定环带状矿物不同部位的年龄可能是一个重要发展方向。（4）应用 *PTt* 轨迹来分析大地构造环境及其发展过程时，在许多情况下存在着多解性，对同一型式的 *PTt* 轨迹可能会做出不同的判断。所以，变质作用 *PTt* 轨迹的研究必须将矿物学、岩石学、热力学、构造地质学、地质年代学和地球物理学等资料进行综合分析，才能真正揭示一个地区的热演化历史及其地球动力学过程。

二、变质岩恢复原岩的地球化学方法

1. 地球化学方法的理论基础

根据地球化学方法恢复变质岩原岩的理论基础主要包括以下两个方面。

（1）除少数伴有强烈交代作用的变质岩、交代蚀变岩和混合岩外，其它所有变质岩都是一定原岩在相对封闭条件下经变质作用的产物，其成分变化基本是等化学的（H_2O、CO_2等挥发分除外）。这些变质岩的地球化学特征基本上反映原岩的化学特征。所以，变质作用的"等化学原理"是应用地球化学方法研究变质岩属性的前提条件。

（2）不同成因类型的原岩在化学成分上有所差别，主要受原岩的形成作用所制约。因为在地壳演化过程中，由于各种元素在不同地质作用和物理化学条件下发生分异作用，使不同成因类型的岩石和岩系具有不同的元素组合。这种差别可以表现在主要元素上，也可以表现在微量元素上。这也是应用地球化学方法恢复变质岩原岩类型的依据。

2. 地球化学方法的应用

在应用地球化学特征来研究变质岩原岩时，常采用如下一些类比依据：（1）特征的岩石化学参数；（2）主要氧化物的重量百分数；（3）主要氧化物的阳离子数；（4）微量元素及稀土元素的含量及有关比值；（5）稳定同位素比值。在进行类比时多采用图解法，有时也采用函数判别式、相关系数、线性方程和数理统计的方法。据统计，目前在各种文献中用来恢复变质岩原岩的地球化学方法和图解已达120余种（王仁民等，1987）[20]，它们有不同的适应性和应用范围，主要解决两类问题：（1）区分正副变质岩，并进一步划分不同的原岩类型；（2）研究变质原岩的成因类型和形成环境。

区分正副变质岩及原岩类型的方法和图解大致可归纳为两大类：一类是只简单地把变质岩区分为由火成岩形成的"正变质岩"和由沉积岩形成的"副变质岩"，其中多数图解是用来区分正副斜长角闪岩和正副片麻岩；另一类是不仅能区分正副变质岩，而且能分别划出几种基本的原岩类型，如火山岩中区分出基性、中性和酸性火山岩，沉积岩中区分出砂岩、泥质岩和碳酸盐岩等。各种地球化学图解或函数判别式一般使用主要元素的尼格里值、氧化物的重量百分数或阳离子数的含量及比例关系来编制，如（al＋fm）-（c＋alk）：Si 图解、ACF 和 AKF 图解及（Al/3-K）-（Al/3-Na）图解等。然而，斜长角闪岩可由基性火山岩、基性硬砂岩、铁质白云质泥灰岩等不同成因类型原岩经中级区域变质作用形成，其主要元素常具有一定的相似性，所以一般借助于微量元素和稀土元素的含量或有关比值加以区分，经常使用的是 Zr、Cr、Ni 与主要元素 MgO（mg）、TiO_2的相关关系系列图解。

在已初步确定变质岩原岩类型的基础上，一般需要进一步研究原岩的成因类型和形成环境，其中最重要的是判别变质玄武岩生成的构造环境。Pearce(1984)[53]根据玄武岩与构造环境之间的关系将其划分为三个主要类型：(1) 洋中脊玄武岩 (MORB)，包括拉斑玄武岩系和碱性玄武岩系；(2) 火山弧玄武岩 (VAB)，包括拉斑玄武岩系和碱性火山岩系；(3) 板内玄武岩 (WPB)，包括拉斑玄武岩系和碱性玄武岩系。不同构造环境玄武岩具有独特的地球化学特征，据此编制出各种判别图解，其中以 Ti、Cr、Zr、Sr、Ni、Y、Nb、Hf、Ta、Th 等微量元素为基础编制的系列图解已获得广泛的应用。同时，稀土元素配分模式及其某些同位素比值（如$^{87}Sr/^{86}Sr$ 比）也常用于变质玄武岩的研究。有些学者强调使用主要元素的变化，已提出的 FAM、FeO^*-MgO-Al_2O_3、TiO_2-K_2O-P_2O_5及判别函数 F1、F2、F3等图解也被广泛引用。当前，对玄武岩构造环境的研究一方面表现在对原有图解的改进上，如我国学者郑学正 (1986) 对 MnO-TiO_2-P_2O_5判别图的修改与补充；另一方面表现在不断有新的图解或方法提出，如我国学者李曙光 (1993)[9]新近提出的判别蛇绿岩构造环境的 Ba-Th-Nb-La 图解以及吴泰然 (1991)[25]建立的玄武岩构造环境判别的模糊数学模型等。

近年对克拉通地区高级变质地体的深入研究表明，以片麻岩形式出现的中酸性侵入岩体占重要地位，有人估计它们约占总数的80%～90%，这在研究观念上有重大突破。因此，对花岗岩有关主要元素和微量元素的地球化学研究成果很快被引用到对古老侵入岩体的研究。其中一部分图解是对岩石基本类型的划分，如 An-Ab-Or 及 K-Na-Ca 分类图解。另一部分是对岩石的构造环境或成因类型的判别，如 Yb-Al_2O_3及 ACF 图解。稀土元素配分模式同样适用于对古老侵入体的研究。

在原岩已被确定为沉积成因的岩石（包括正常沉积的碎屑岩、粘土岩、化学沉积岩及非正常沉积的火山沉积岩）后，可以再使用一些方法和图解对它们的原岩类型做更详细的划分，并对原岩的沉积环境进行判断（包括古地理和古气候条件以及沉积盆地的古含盐度等），以便恢复它们的形成条件及沉积相。这部分图解多是利用主要造岩元素含量及比例关系编制的，如 ($Al_2O_3+TiO_2$) - (SiO_2+K_2O) 其余组分图解，有些利用了微量元素和稀土元素，如 Ba-Sr 图解。它们多是通过对不同地区、不同时代变质岩的研究提出的，针对性较强，因此应根据要解决的问题及资料情况选择使用。

三、变质作用过程中元素活动的一般规律

1. 造岩元素

在变质作用过程中，造岩元素主要表现为重新组合和再分配，这种转变一般受控于温度、压力、流体、氧逸度和变形作用等因素。当温度增高时，高温矿物组合将替代低温矿物组合；当压力增高时，高压矿物组合将替代低压矿物组合。在矿物组合转化过程中，造岩元素也随之不断再分配和重新组合。有时温压条件的改变可能并未引起矿物种属或矿物组合的变化，但造岩元素一般通过扩散作用要作相应的调整。矿物组合稳定场和相平衡的实验研究表明，变质作用过程中矿物组合的演变主要通过变质反应来实现的，进变质表现为脱水或脱碳酸反应，退变质则表现为水化反应。因此，原岩中所含的 H_2O 和 CO_2 等挥发组分随变质作用的进程，其成分和含量都会有明显的变化，但其它造岩元素仍可

视为一种等化学过程。然而，由于H_2O和CO_2等流体的渗透作用，K_2O、Na_2O等元素的活动性可能会有所提高，并可能引起矿物组合的改变。氧逸度（f_{O_2}）也可能对矿物组合产生很大影响，当f_{O_2}较高时，更多的Fe^{2+}被氧化成Fe^{3+}，反之Fe^{3+}可被还原成Fe^{2+}，这种转换可能有利或不利于某些含铁矿物的形成，从而引起矿物成分或组合的改变。变形作用一般通过增大矿物晶格扩散速度和促进水流体的渗透来加快变质反应的速度，并可能有利于某些应力矿物的形成。

在区域变质作用过程中，造岩元素的大规模迁移一般与交代作用有关。关于交代过程中造岩组分的相对活动性柯尔仁斯基曾进行了一系列的理论和实验研究，他提出的活动顺序由大到小为：H_2O、CO_2、K_2O、Na_2O、CaO、MgO、FeO、Fe_2O_3、SiO_2、Al_2O_3、TiO_2。但是，外界条件的改变常使元素的活动顺序有所变化，交代作用的强弱也可强烈地改变元素的活动性，一般随交代作用的增强元素由惰性组分转变为活动组分。所以，在高级变质地区的区域性混合岩化作用过程中，由于深成热液和混合熔浆的影响，变质岩的化学成分可发生明显的变化，包括一些主要造岩元素的带入和带出，从而形成混合岩及各种花岗质岩石，并导致某些成矿元素富集成矿（如弓长岭富铁矿床），这一过程并非等化学变化。

2. 微量元素

当前，对变质作用过程中微量元素的地球化学行为的系统研究还很不够。过去多认为岩石中的微量元素在变质过程到达超变质阶段之前基本保持不变，但近年的研究表明部分微量组分在变质作用过程中发生了重新组合、分散和富集（张本仁等，1979）[26]。某些成矿元素（特别是亲铜元素）可以在较大的温度范围内变为活动组分，被变质热液带出或带入。如As、Sb、Hg、Se、Te、Au及一部分Ag在低温时即开始活动；Cu、Pb、Zn、Cd则根据自己的元素地球化学特点，分别在各种中低温条件下开始活动。大离子亲石元素K、Rb（Sr）、Th和U常具有较大的活动性而易于被带出，所以它们在麻粒岩相岩石中均有不同程度的亏损，但亲铁元素则大部分表现为稳定。一些难溶的铂族元素等，即使在麻粒岩相条件下仍可保持稳定。据贺同兴等（1988）[6]介绍，乌克兰地盾变质岩中微量元素V、Mn、Cr、Ni、Co、Cu、Pb、Zn、U的平均含量，从麻粒岩相、角闪岩相、绿帘角闪岩相到绿片岩相逐渐升高，它们在绿片岩相中平均含量为0.16%，而在麻粒岩相中仅为0.09%。王秀璋等[23]的研究表明，Cu、Zn、Ag、Rb、Sr及Ag/Au、Zn/Pb比在大多数岩石中随变质程度增高而减少（涂光炽等，1988）[18]。看来，这种变化趋势是变质作用过程中的普遍规律。这些成矿元素在流体溶液影响下的带出或带入，对于变质成矿作用是十分有利的，如Au常从高级变质相迁移到绿片岩相中沉出成矿。

王中刚等（1989）[24]认为，至少在低于角闪岩相的变质作用过程中，稀土元素不发生明显的迁移，只要没有后期（热液）蚀变作用，那么用稀土组成的特征来恢复或判断原岩的性质是有效的。然而，关于麻粒岩相变质作用的稀土元素性状问题尚有争议。最近，Jahn和Zhang（1984）对河北迁西麻粒岩的研究证明，该区麻粒岩亏损某些亲石元素，但稀土元素配分模式和丰度一般保持原状，与变质程度无关。但是，如果在麻粒岩相条件下发生了混合岩化或花岗岩化，稀土元素组成可能要发生变化，苏格兰西北部刘易斯杂岩中稀土元素强烈亏损及正Eu异常的出现即是一个良好的例子。

高压超高压变质作用的稀土元素行为是近年该领域研究的重要方面之一，其目的在于确定榴辉岩的原岩性质，并进而解决它们是异地成因还是原地成因问题。许多学者对不同地区变质杂岩中榴辉岩的研究表明，稀土元素在榴辉岩中的活动性是有限的或不活动的（Evans 等，1981[43]；Bernard-Griffiths 等；1985[35]；Gebauer 等，1985[1]），但也有人持有异议，如 Griffin 和 Brueckner（1985）对挪威榴辉岩研究后认为，LREE 中的 La 和 Ce 在角闪岩向榴辉岩转变过程中将丢失30%～50%。针对这一分歧，最近 Shatsky 等（1990）[55]对几个典型地区榴辉岩、变辉长岩和角闪岩及其围岩稀土元素的分布特征做了详细的研究，结果证明它们在榴辉岩形成过程中是不活动的，其中 LREE 约30%～60%存在于粒间孔隙中，并进而解释了榴辉岩的低流体/岩石比值。由此看来，使用稀土元素确定榴辉岩的原岩属性及构造环境仍是一种有效的方法。

3. 同位素

对变质作用过程中同位素成分变化研究最多的是氧。Shien 和 Taylor（1969）[56]研究发现，当泥质岩遭受进变质时，随着变质级的增高岩石中的$^{18}O/^{16}O$比值倾向于逐步下降。在低级变质的泥岩（绿泥石带）^{18}O值同页岩的典型数值（15%～18%）接近，它经过黑云母带、石榴子石带、十字石-蓝晶石带到夕线石带最终稳定地降到9%～13%。但与区域变质岩不同，在各级接触变质晕中岩石的$^{18}O/^{16}O$比值非常固定，接近于原始沉积岩的数值。他们认为这可能是接触变质过程中岩石脱水未与深部岩浆沟通有关（张本仁等，1979）[26]。崔文元等（1986）[2]在研究冀东变质岩时也证实了随变质程度增加^{16}O减少的规律。说明变质作用促进了岩石中^{16}O的增加和^{18}O的减少，混合岩化作用一般使^{18}O进一步降低。对于其它稳定同位素，王秀璋等[23]的研究证明，硫同位素作用过程中发生了强烈的均一化，并随变质程度的增强而加强，而碳同位素未显示随变质程度变化有系统改变的迹象，但混合岩化作用可以使^{13}C降低。

放射性同位素在变质作用过程中常发生再分配，同位素组成均有不同程度的改变或均一化，这也是使用同位素方法测定变质作用年龄的一个基本前提。一般情况下，K-Ar、Rb-Sr、U-Th-Pb 和 Sm-Nd 四种同位素系统活动性的顺序由强到弱，并且，变质程度的增加有利于它们的均一化。但研究表明，Sm-Nd 全岩体系在麻粒岩相系变质作用过程中也很少受到干扰，所以这一方法已被广泛地应用于变质岩原岩年龄的测定。实验研究证明，不同同位素体系在不同矿物中的封闭温度有所不同，据此可根据不同矿物的同位素年龄来反演变质岩的热演化及抬升历史。近年的研究还发现，在高压榴辉岩相条件下同位素系统常不易达到平衡（Vidal and Hunziker，1985）[60]。有意义的是，在几个典型的超高压变质地区（如西阿尔卑斯 DoraMaira 地块、挪威西部片麻岩区及我国大别-苏鲁地区），使用不同方法测定的同位素年龄都存在一些反常现象，最明显的例子是$^{40}Ar/^{39}Ar$法年龄偏老，全岩-矿物 Sm-Nd 法年龄偏新，而 U-Pb 法年龄有老有新（Griffin，1987[46]；Tilton et al.，1991[58]；Li et al.，1994[49]），许多学者据此认为在高压超高压条件下可能存在 Ar 过剩问题（Li et al.，1994），但目前尚未找到令人信服的证据。所以，高压超高压变质作用的同位素行为也是今后值得进一步深入讨论的问题。

第四节 改造作用

改造作用作为一种重要的地质作用，是专门针对成矿而言的，是涂光炽教授60～70年代经过大量的潜心研究，于80年代正式提出的成矿作用专用术语。改造成矿作用从根本上解决了那些产于沉积岩或变质岩中、矿床的形成与岩浆作用无明显关系而又长期被认为属于岩浆期后热液或远温岩浆热液矿床的成因归属问题，是成矿理论的一大突破。

一、改造作用的定义、类型及主要特点

1.改造作用的定义

按照涂光炽教授的定义，“改造”专指矿床或矿化地层于沉积形成后，在另一次或多次地质作用中处于不到绿片岩相变质程度的温度压力范围（即温度低于300～400℃，压力＜1000atm），不均一围压和宏观破裂中的各种改变，宏观破裂表现为破碎带、断裂、层间破碎和剥离、裂隙带、角砾化带的产生，与此同时或稍后，部分或全部成矿物质发生重结晶、溶解、重新沉淀和富集成矿（涂光炽等，1984[16]；涂光炽，1986[17]）。在这一定义中，改造成矿的方式可以概括为两种，其一为沉积阶段已形成矿床，后来又经受了改造，其二为沉积时只形成矿化地层或矿源层，后期的改造作用使其富集成矿。两种方式都与沉积作用有关，所形成的矿床叫做沉积改造矿床，前者叫做沉积-轻微改造矿床或受改造矿床，后者叫做沉积-强烈改造矿床。这里的矿源层，包括未变质的正常沉积岩和火山沉积岩及低于绿片岩相的浅变质岩。

其后不久，涂光炽教授又进一步把改造作用概括为：所谓改造成矿，是指地层、基底或深部（三者之一、二或三均可）的某些呈分散状态存在的成矿元素在后期地质作用或地壳运动中受到活化迁移，然后在构造软弱部位富集成矿（涂光炽等，1988）[18]。这一定义给予了改造成矿作用以更完整、更广泛的含义。由于当时所论述者皆为层控矿床，因此，改造成矿作用定义中并未包括产于火成岩（侵入岩、火山-次火山岩）中的改造型矿床。

王秀璋等（1992）[28]在论述中国改造型金矿床地球化学的专著中指出，改造型矿床的成矿物质可来自任何岩石甚至深部，赋矿岩石也可以由各类岩石组成，矿体与赋矿岩石之间常有时差存在，成矿溶液主要为加热了的大气降水及建造水，它们将成矿物质从矿源岩石转移到赋矿岩石中（矿源岩石与赋矿岩石也可为同一岩石）形成矿床。并认为产于侵入岩及火山-次火山岩中的某些矿床也可能属改造成因。

张乾等（1996）[29]在研究国内产于火成岩（侵入岩、火山-次火山岩）断裂带中的脉状金、银、铅锌、铀、萤石等矿床的基础上，总结出了该类矿床的主要特征，即矿床是在赋矿的火成岩固结成岩之后形成的，成矿物质（部分或全部）来自含矿的火成岩系，成矿流体为加热了的大气降水或后期脉岩侵入带来的岩浆水或二者的混合热液。据此认为该类矿床是热液对含矿的火成岩改造形成的，其改造机理与沉积改造矿床矿源层的改造是相似的，可将其称之为火成改造矿床。

根据以上概念，可将改造作用的定义概括为：改造成矿专指地层、变质岩、火成岩、

基底及深部（其中之一或之二、之三...）岩石中某些呈分散状态存在的成矿元素在后期的地质作用或地壳运动中受到活化转移，在构造软弱部位富集成矿。

2. 改造作用分类

根据改造作用的定义，可以将改造作用分为沉积改造作用、变质改造作用、火成改造作用及复合改造作用四类（表8.11）。

表8.11 改造作用的类型及实例

类型	亚类	矿质来源	成矿流体来源	主要元素组合	矿床实例	
					受改造矿床	改造矿床
沉积改造作用	正常沉积改造矿床	正常沉积岩	大气降水或封存水	Au, Ag, Cu, Pb, Zn, Hg, Sb, As, W, Fe, Ba, U 等	西秦岭矿带、凡口、金顶、高板河等	滇黔桂卡林型金矿、万山丹寨等汞锑砷矿等等
	火山沉积改造矿床	火山沉积岩	大气降水为主	Au, Ag, Cu, Pb, Zn, F, S	小铁山、锡铁山等	二道沟、红石拉子、相广、文家地、凤凰山、弄坑、壑石、浙东南火山岩中萤石矿等等
变质改造作用	沉积变质改造矿床	中高级沉积变质岩	大气降水为主	Au, Ag, Pb, Zn, W, Sn, Sb, S	破山、狼山成矿带等	黄金洞、龙山、熊耳山、漠滨、新洲、钱排、西安、沃溪、龙泉、彭山等等
	火成变质改造矿床	变质火成岩	大气降水为主	Au, Ag, Mo 等		中岙、横山、小秦岭、白乃庙、留龙等
火成改造作用	火山-次火山岩型改造矿床	火山-次火山岩	大气降水为主	Au, Ag(PbZn)等		额仁、八宝山、团结沟、楚波等等
	侵入岩型改造矿床	基性超基性岩-中酸性侵入岩	大气降水为主后期岩浆水为次	Au, Ag, Pb-Zn 多金属, U 等		金厂、冬瓜林、煎茶岭、金家庄、世加、东坪、天坪、孟恩、张公岭、桃林、庞西洞、玲珑、焦家及花岗岩中铀矿及萤石矿等
复合改造作用		多来源	大气降水、岩浆水	Au, Pb-Zn 多金属		冶岭头、八家子、大厂、青城子等

沉积改造作用及有关矿床在三卷《中国层控矿床地球化学》[16,17,18]中有详细论述，这里仅指出，低于绿片岩相浅变质岩中的改造型矿床之所以包括在沉积改造范围内，主要是因为低于绿片岩相的变质岩更多地保持了沉积岩的特点。

变质改造作用是指对中高级乃至混合岩化变质岩中的改造成矿作用，包括沉积变质岩及火成变质岩（变质火山-次火山岩及侵入岩，即通常所说的副变质岩），称为火成变质岩是为了与火成改造作用保持一致。

火成改造矿床是指产于火成岩（侵入岩及火山-次火山岩）断裂带中、成矿物质主要来自已固结的火成岩、矿床的形成明显晚于赋矿主岩的脉状矿床。这部分矿床的成因归属一直处于较混乱状态，国外一般称作浅成热液矿床，国内成因观点较多，除浅成热液观

点外还有岩浆热液、火山热液、热水淋滤、地幔去气等。王联魁等（1987）[19] 认为华南花岗岩型铀矿是热液对含铀花岗岩改造的产物，王秀璋等（1992）[illegible]认为产于某些火山-次火山岩及侵入岩中的金矿属改造矿床。根据该类矿床的成矿特点及国内矿床成因分类习惯，将其称作火成改造矿床是较为合适的。事实上，火成改造矿床也可能赋存于火成岩的围岩（如沉积岩）中，但这种矿床目前研究还欠深入。

复合改造作用主要指矿质多来源及改造-叠加型矿床等。

事实上，改造成矿作用的分类是一个很复杂的问题，把矿质来自基底或深部的矿床放在表8.11中合适的位置仍是困难的。

二、改造作用中元素的活动规律

改造作用所涉及的元素很多，就以主要成矿元素来说，有 Au、Ag、Cu、Pb、Zn、Hg、Sb、As、Mo、Sn、W、U、Ba、Fe、S、F 等不下十余种，另外，Si 常形成水晶矿床，Ca 常形成冰洲石矿床，同时 Si 也是所有改造型矿床中最常见的元素。按照元素地球化学性质，可将其分为两类，即亲铜成矿元素（包括 Au、Ag、Cu、Pb、Zn、Hg、Sb、As、Mo、Fe、S 等）和亲石元素（包括 Sn、W、U、Ba 等）（刘英俊等，1984）。

改造作用中元素的活动规律是很复杂的。简言之，元素的活动规律就是元素在活化→迁移→定位这一改造作用过程中的演变。

1. 元素的活化

改造作用中元素的来源主要是矿源层（岩）。除部分沉积改造矿床和复合型改造矿床外，改造之前不存在元素的工业富集。只有当元素从矿源岩（层）中活化出来，再经迁移、沉淀富集才有可能形成工业矿床。因此，元素活化是改造作用中元素活动的第一幕。

（1）矿源岩（层）中成矿元素的赋存状态及可活化性

据现有资料，改造型矿床的矿源岩可以是任何一种岩石，其主要特点是岩石中成矿元素含量高出地壳克拉克值的几倍甚至几十倍，如华南含铀花岗岩铀含量＞9×10^{-6}（胡瑞忠，1990）[7]，江西双桥山群下亚群千枚岩、变玄武岩等含金4.7×10^{-9}～1.44×10^{-8}（刘英俊等，1989）[13]，东坪金矿碱性岩含金5.44×10^{-9}～1.254×10^{-8}（卢德林等，1993）[14]，江西留龙金矿矿源岩（火山-次火山岩）含金1.5×10^{-8}、银2.89×10^{-6}、铅5.4×10^{-5}、锌1.33×10^{-4}（张乾等，1990）[30]，内蒙古额仁陶勒盖银矿区安山岩-安山玄武岩含银1×10^{-7}～6.95×10^{-6}、铅1.9×10^{-5}、锌1.05×10^{-4}，广东茶洞银矿寒武系片岩含银1×10^{-6}～8×10^{-6}（张乾等，1994）[32]，等等。

一般来说，岩石中成矿元素的高含量对改造成矿是有利的，但是作为矿源岩，成矿元素的活化析出，其主要条件之一是岩石中成矿元素的存在形式和可析出性。

矿源岩中成矿元素的赋存状态一直是众多学者关注的热点和难点。由于岩石中成矿元素的低含量和测试手段灵敏度的限制，目前还没能取得完全可靠的研究结果。从现有资料来看，矿源岩中成矿元素的存在形式大致有两种情形：①存在于造岩矿物晶格中（如长石中的铅）或存在于岩石中呈分散状态的细粒硫化物中（如银、铅、锌等）。以这种形

式存在的元素，只有当寄主矿物晶格被破坏才有可能被活化出来，变质及蚀变作用中这种现象是常见的，在改造成矿作用中这也是矿质来源的主要方式之一，如煎茶岭、大坪等金矿，金都是通过对矿源岩的热液蚀变而活化析出的；②呈吸附、游离状态存在于矿源岩中，以这种状态存在的成矿元素可活化性高，是改造成矿最主要的矿质来源，以简单的淋滤即可将其从原岩中活化带出进入热液。

表8.12和表8.13列出了部分矿床矿源岩中成矿元素淋滤实验结果。不难看出，矿源

表8.12 部分金矿床矿源岩中金的淋滤实验结果

矿 床	岩 性	原样含金 (10^{-9})	滤液含金 (μg)	活化率 (%)	实 验 条 件
治岭头	片麻岩	25	0.21	28	1mol/l NaCl+0.1mol/l HCl，12个月
小秦岭	斜长片麻岩	21	0.19	30.2	1mol/l NaCl+0.1mol/l HCl，12个月
册亨	粉砂岩	21.9	0.14	63	0.5mol/l NaCl+0.1mol/l HCl+500mg$FeCl_3$，12个月
粤西	混合岩	19	0.15	36	0.5mol/l NaCl+0.1mol/l HCl+500mg$FeCl_3$，12个月

表8.13 540铀矿床铀的淋滤实验结果*

岩 石	pH值	样品量 (g)	U_3O_8含量 (10^{-6})	U_3O_8浸出量 (mg)	浸出率 (%)
黑 色	3	4.3728	490	1.64	76.0
角砾状	6	4.3018	490	1.13	53.3
硅化岩	9	4.3655	490	0.69	32.3
弱蚀变	3	5.9198	300	1.25	70.6
白云岩	6	6.5323	300	0.21	10.7
	9	4.5177	300	0.22	16.2

* 据涂光炽等（1984）[16]资料

岩中成矿元素的可活化性是相当高的。粗略地估算，矿源岩中平均含金1.5×10^{-8}、银1×10^{-6}、铅4×10^{-5}、锌1×10^{-4}、铀1.5×10^{-6}，活化率以30%计，每吨岩石即可析出金4.5×10^{-9}、银3×10^{-7}、铅1.2×10^{-5}、锌3×10^{-5}、铀4.5×10^{-6}，每立方公里矿源岩可析出金11.25t、银750t、铅30 000t、锌75 000t、铀11 250t。对于活泼性更强的汞锑砷等成矿元素，活化析出量可能更高。王秀璋等（1992）[23]的实验显示，贵州册亨沉积粉砂岩在0.5mol/l NaCl+0.1mol/l HCl+500mg $FeCl_3$的溶液中经12个月的淋滤，金的析出率达63%。由此可见，尽管不同学者采用不同条件得出不同的结论，但可以肯定的是，矿源岩之所以为矿源岩，是因为在热液淋滤改造的过程中有大量的成矿元素被带出。

（2）流体和矿化剂的作用

流体和矿化剂是改造作用中元素活化必不可少的两个重要因素。从目前的研究来看，改造型矿床成矿流体的最主要来源为大气降水，对沉积改造矿床而言，可能有一部分沉积物沉积时封存起来的海水；变质改造矿床的成矿流体除大气降水外，可能还有少量变质热液参与；火成改造矿床的成矿流体大致可分为两种情形，其一为大气降水来源，代表性矿床如额仁陶勒盖银矿、金窝子金矿、庞西洞银矿、桃林铅锌矿、留龙金矿等，这

种矿床在火成改造矿床中占多数，其二为与上岩不同期的岩脉侵入带来的岩浆水，如大坪金矿、煎茶岭金矿等。无论那种类型的改造型矿床，都有一些矿床的成矿流体是多来源的，这种情形的矿床也是常见的。

可以这样理解流体在改造成矿中所起的作用，所有改造型矿床的形成，都是在溶液状态中进行的，只有矿源岩中的成矿元素活化进入流体才有可能形成成矿流体，目前还未发现没有流体参与的改造成矿作用。一些强调构造成矿的文献似乎认为单纯的构造挤压就可以把成矿元素从矿源岩中挤出来而形成矿床，野外地质和室内研究证实，尽管构造作用在改造成矿中起着非常重要的作用，然而所有受构造控制的矿床都是在流体参与下形成的，单纯的构造挤压不太可能从干硬的固体岩石中仅仅将成矿元素挤出来。能够活化成矿元素的流体必须是含有矿化剂的热流体，这已由大量流体包裹体研究资料所证明。可以这样认为，没有矿化剂的流体不可能将大量的成矿元素从矿源岩中淬取出来。元素活化起重要作用的矿化剂主要有 F、Cl、C、S 等，业已证实，CO_2在金、铀改造成矿中起重要作用，F 在钨、锡等的成矿中起重要作用，Cl 在铅锌汞锑成矿中起重要作用，在沉积改造成矿中不可忽略的是有机质的作用。热液中矿化剂元素的来源主要有：对膏盐层的溶解、岩石与热液作用使分散的矿化剂元素进入流体、地幔去气等。据资料，Kavati Ijen 火山岩含 SO_4可达5.06%～6.02%、Cl 达2.02%～2.05%、F 达0.13% (Delmelle et al.，1994)[39]，这种岩石当有流体作用时，是矿化剂元素的潜在来源。不过，矿化剂的研究目前还欠深入。

Bottomley 等 (1992，1994)[36,37]对地下卤水的研究发现，位于地下1 000m 以内的大气降水的来源地下卤水含 Cl 可高达64 000mg/l，但可以不含金、银、铅、锌等成矿元素，而含成矿元素的流体，矿化剂元素含量一定高。从这一现象推测，大气降水一开始下渗可能就从岩石中汲取了矿化剂组份，但这时金属元素不一定能够进入溶液。根据地质、地球化学及实验资料，含矿化剂的流体当温度升至200～300℃以上时才能有效地淬取金属元素。

(3) 元素活化的地质条件

1) 构造变动频繁的地带、构造破碎剧烈的岩石有利于流体的增温、流动及反复环流，水-岩比高，岩石中成矿元素易于被溶解出来。

2) 在相同条件下，火成岩及变质岩中的成矿元素比沉积岩中的元素易于活化。贾叶飞等 (1993) 的实验显示，火成岩变质岩在450℃、50MPa、弱碱性流体中，金的浸出率为14%～15%，比沉积岩中金的浸出率高出21倍。

3) 流体包裹体研究证实，大多数改造型矿床形成深度小于2 000m，其围岩中不存在明显的成矿元素析出带。80年代前苏联在科拉半岛深钻中于4 000m 以下发现液体富金层 (王秀璋等，1992)[24]，德国1993年的超深钻，在地下4 000m 深度打出高温高矿化度流体，Henley 等 (1983)[47]认为，地表来源的热水可下渗到地下5 000m 以下。据此可以推测，矿源岩中成矿元素最有利的活化深度应该在3 000～5 000m 的深度范围内，由此也可得出这样一个结论即改造型矿床的成矿元素 (金属) 不一定就是矿体旁侧的围岩所提供。

2. 元素的迁移

(1) 改造作用中元素迁移的可能形式

当成矿元素从矿源岩中活化析出后，如果不经过一定的汇集，仍可能就像科拉半岛深部分散于岩石中的含金流体一样，形不成成矿热液；德国发现的高温高矿化度流体已经在4 000m 地下埋藏200～300Ma，仍未沉淀；美国内华达 Ivanhoe 地区的 Hollister Mine 金矿由钻孔中直接喷出含金热液，热液形成时代为13.6Ma，含矿热液分散于40Ma 左右的玄武岩—花岗闪长岩中(Hollister 等，1992)[48]。由此可见，迁移是改造成矿中必不可少的。

改造作用中元素迁移的形式，论著很多，归纳起来，主要有以下一些重要观点：(1) 以无机和有机络合物形式迁移，如金和银在含硫溶液中，均可与二硫化物离子结合成 $Au(HS)_2^-$ 和 $Ag(HS)_2^-$ 络合物在溶液中稳定迁移（Wood et al.，1987)[61]，在高盐度的贫硫溶液中贱金属主要以氯络合物形式迁移，据资料，产于沉积岩中的改造型矿床的成矿元素，都有可能以有机络合物、螯合物的形式迁移，王声远（1991)[21]对国内外有机质搬运金属的研究成果作了系统总结；(2) 金属的气相迁移：高温流体在迁移过程中，往往气、液相共存，除 CO_2、H_2S 等挥发性矿化剂组份外，某些挥发性强的金属或其络合物也必然有不同程度向气相转化的趋势。这种方式也可能是改造作用中金属迁移的一种形式。但目前这方面的研究较少，以这种方式迁移的金属能否形成矿床尚未可知；(3) SiO_2 的作用：几乎所有的改造型矿床都有广泛而强烈的硅化存在，有些形成石英脉型矿体。已有的研究表明，SiO_2的存在对金、银、铅、锌等元素的溶解活化是有利的（涂光炽等，1988[18]；王秀璋等，1992[23]），实验表明，在有 SiO_2存在的溶液中溶解进入溶液的金属元素含量比无 SiO_2存在的情形下以数量级增长。王声远等（1993)[22]的实验研究证实，在具地质意义的物理化学条件下，金硅络合物（$AuH_3SiO_4^0$）的含量远高于金氯络合物（$AuCl_2^-$）的含量，说明以硅络合对金的活化迁移比氯更重要；在含硫和硅的体系中，随着 SiO_2的增高，AuH_3SiO_4的作用将比 Au $(HS)_2^-$ 更重要。

(2) 改造作用中元素迁移的驱动力

引起元素迁移的原因是相当复杂的，温度压力的不均衡、氧逸度的变化、挥发作用、压实作用及断裂构造的产生等都可能起着不同程度的作用。根据改造型矿床成矿特点分析，元素迁移最主要的动力为构造应力。封存于岩石中的建造水及沿断裂构造下渗的大气降水，虽然可以溶解活化矿源岩中的成矿元素，然而不经迁移富集，就会象科拉半岛的含金流体，分散于岩石中。当构造挤压使岩石产生构造薄弱带——断裂构造时，分散于岩石中的含矿流体就会从高应力区向低应力区迁移而进入断裂构造中并沉淀成矿。由于构造挤压与引张的阶段性和波动性，往往造成常见的矿化的多期次性和分带现象。

(3) 改造作用中元素迁移的距离

这个问题是改造成矿作用研究中长期未能解决且研究较少的问题。具体到一个矿床，的确很难说清成矿物质迁移了多长距离，因为目前还没有能够用来确定迁移距离的地质和地球化学参数。以下几点或许可以提供一些线索：(1) 改造型矿床的形成深度一般不超

过3 000m，多数在2 000m以内，有些仅数百米，并且多数矿床大范围内的围岩无蚀变无元素明显迁出的证据，这意味着成矿元素可能并非就矿体近旁而来；（2）目前发现的成矿流体（尚未沉淀的含矿流体）都存在于地下3 000m以下，多数在4 000m以下，那些喷出地表的含矿流体其来源也是地下较深部位。据此推测，改造成矿作用中，成矿元素系自下而上迁移，迁移距离至少在1 000m以上；（3）对于部分改造前已有工业富集的沉积改造矿床，诸多证据表明以就地改造为主，有些矿床也存在远距离矿液对其叠加改造的可能。

3. 改造作用中元素的沉淀富集

（1）引起元素沉淀富集的主要因素

1）物理化学条件的变化

野外地质观察表明，改造型矿床大都受断裂构造控制，成矿作用发生在构造挤压后的引张阶段，即使韧性剪切带型金矿，矿石中发育的空洞及矿体的充填特征也说明是在构造拉张阶段形成的，小于2 000m的浅部定位场所及构造断裂很可能与地表近乎导通，形成开放半开放环境，也就是说，含矿热流体向上迁移进入开放半开放的断裂构造中就位成矿。这种环境的突然改变，必然引起温度、压力、氧逸度等物理化学条件的改变，热液发生沸腾，高温阶段与热液伴随的气体可能逃逸，迁移阶段的平衡被打破，导致矿质析出。

2）两种溶液的混合作用

根据成矿流体氢氧同位素研究成果，大多数改造型矿床的成矿流体既不是典型的大气降水，也不是典型的岩浆水和变质水，氢氧同位素组成位于大气降水线与岩浆水和变质水之间，这种成矿流体可能是下渗的大气降水与岩石发生同位素交换的结果，也可能是向上迁移的高温含矿流体与向下渗透的大气降水混合的结果。开放半开放体系的成矿环境使得后一种推测与事实相符。向上迁移的高温流体与向下渗透的低温流体混合，必定导致物理化学条件的骤变，而引起矿质沉淀。

3）交代蚀变作用

改造型矿床都有不同程度的围岩蚀变存在，硅化是最常见、最普遍的蚀变类型。硅质是矿质活化迁移的重要介质组份，硅化蚀变发生时，矿液中大量的硅质与围岩交代进入蚀变围岩，围岩中某些组份进入矿液，矿液原来的平衡被破坏，以硅络合物形式搬运的金属即从矿液中析出。至于元素沉淀的具体方式，可能以水解反应、交代反应和氧化还原反应为主，本书有专门章节讨论，此处不再赘述。

（2）改造作用中元素的定位场所

根据涂光炽教授（1988）[18]的总结，改造型矿床的定位主要有：不同固体介质的界面、富膏盐层位、富有机质和硫化铁的层位、背斜加一刀等构造部位。另外，改造型矿床最典型的两个定位场所一是小于2～3km的地壳浅部，二是断裂构造，尤其是两组断裂的复合部位。

三、改造成矿作用研究中一些问题的讨论

改造成矿作用的研究方法主要包括成矿地质条件、地球化学特征及成矿模拟实验三个方面，其目的是查明矿质和成矿流体的来源、成矿的物理化学条件、总结成矿机理、建立成矿模式，指导找矿勘探。以下仅就地球化学研究中一些值得注意的问题加以讨论。

(1)*矿源岩(层)的确定*

常可见到这样的文献报道，某矿床的围岩有较高的成矿元素含量，可断定其为矿源岩。这种单凭成矿元素含量确定矿源岩的方法是很不科学且不可靠的。许多矿床的研究发现，改造型矿床大都存在围岩蚀变作用，有些矿床蚀变带宽度可达上千米，蚀变带内岩石的成矿元素含量一般要高出未蚀变岩石很多倍，肉眼可见的蚀变带以外，成矿元素还有一定范围的扩散，其含量也较远离矿体的岩石高。多数矿床远离矿体的岩石中并不存在成矿元素的迁出迹象。因此，蚀变带岩石成矿元素的高含量很有可能是蚀变叠加的结果，此而将其定为矿源岩显然是不恰当的。

矿源层的确定除参考成矿元素含量外，应根据成矿地质条件，利用同位素、稀土元素、微量元素及元素的活化能力等多种手段相结合来确定。90年代以来这方面有不少研究成果值得借鉴，如利用矿石与岩石同位素、稀土和微量元素的作图对比等，都可得出比单凭元素含量更可靠的结论（张乾等，1992，1993）[31,28]。

(2) *矿质来源的研究*

值得一提的是用铅同位素判断矿质来源的方法问题。目前使用较多的是 Zartman (1981) 的铅构造模式，用该模式的确可判断出某矿床的铅来自地球的哪一圈层，然而存在以下几个问题：①造山带铅的确切意义是什么，连 Zartman 本人也没有给出明确的解释；②α-β 图中，不同圈层的铅可以区分，α-γ 图中基本上无法区分，尤其对中国的情况更是如此，就连 Zartman 本人也承认模式建立时没有考虑中国的情况（张理刚，1992）[27]；③许多改造型矿床矿质具多来源特点，复合改造矿床更是如此，在 Zartman 的模式中，上地壳与下地壳的混合铅、上地壳与上地幔的混合铅以及下地壳与上地幔的混合铅等，基本上无法区分；④有一矿床，矿区存在不同时代的上地壳的沉积地层（包括古老变质岩）、地壳重熔形成的花岗岩，铅同位素组成在铅构造模式中位于上地壳铅演化线与造山带演化线之间，那么，矿石铅究竟来自沉积岩、变质岩还是岩将岩，仍无法确定。全球性铅演化模式的主要功能在于，对大区域内的铅同位素的演化有较大地质意义，对特定矿床将铅来源缩小到地球的某一圈层对进一步的研究也是有益的。

在利用铅同位素组成研究铅源时，较有效的方法是对矿区存在的所有地质体取得配套的铅同位素资料，再用作图对比法确定铅源。对于改造型矿床，铅从矿源岩的析出可能通过对全岩淋滤方式。因此，地层和岩浆岩的铅同位素应用全岩测定，同时测定值中因包括成矿后放射性元素衰变产生的放射成因铅，必须将这部分铅从样品中扣除，才有可能取得可靠结论。通过对比，有可能将铅的来源确定到具体岩石，对于多来源矿床，利用不同地质体的铅同位素组成，还可以通过数学计算估算各地质体提供铅量的比例。对于改造

型矿床，矿石中硫化物的铅同位素比值一般低于地层全岩的测定值而高于岩浆岩长石铅的相应比值。全岩铅校正必须取得的资料是成矿时代、全岩铅样品的 U、Th、Pb 含量及 ^{204}Pb 值。这方面已有不少成功的例子（张乾等，1993，1994）[28,32]。

（3）成矿时代的确定

改造型矿床一般滞后于赋矿围岩的时代。成矿时代的确定对是否为改造型矿床至关重要，目前测定成矿时代的方法主要有：矿石中蚀变含钾矿物 K-Ar 法、矿石全岩 Rb-Sr 等时线法、矿物流体包裹体的 Rb-Sr 等时线法和 $^{40}Ar/^{39}Ar$ 法、裂变径迹法等。成矿时代研究中，最好同时用几种方法，结论要可靠些。

（4）新技术新方法的应用

80年代以来，许多新技术新方法的研究趋于成熟，如硅同位素等，国外学者致力于氯同位素示踪的研究已取得了许多研究成果[50]，毕献武等（1996）[1]利用顺磁共振研究了哀牢山金矿带（产于超基性岩中）金矿床的成矿时代，取得了较好的效果。这些新方法的推广应用，必将对改造成矿作用起到推动作用。

第五节　表生作用

表生作用的地球化学是指大气圈、水圈和生物圈的形成和演化以及它们与岩石圈相互作用的地球化学。它包括风化淋滤作用、海水的沉积和成岩、成矿作用，生命的起源和演化，以及地表生态环境的平衡等几方面的问题。

一、关于大气圈和水圈的形成和演化

地球的大气圈、水圈以及沉积岩中大部分挥发性组分都是地球内部物质长期熔融分异并释放到地面上来的挥发份，在地球引力场作用下积聚下来形成的。地史早期火山去气作用曾非常强烈，随后随地球内能的降低逐渐减弱，并一直延续到现在。

现在已知，最早的沉积岩年龄为3.7～3.8Ga（Moorth et al.，1973），而且太古宙绿岩带地层剖面中，火山熔岩和火山碎屑岩占70%以上，而沉积岩只有15%～30%（Condie，1979）。随着地质历史的发展，地层剖面中火山岩占的比例越来越小，而沉积岩占的比例则越来越大，显生宙层剖面中沉积岩已占90%以上。还有很多证据说明地史早期地球能量最高，作为释放能量的一种方式——火山去气作用强烈频繁，地表气温高于水沸点，所有的挥发性气体都积聚在大气圈中形成稠密的火山气圈。火山气体充满着整个地球引力场，过剩的气体不断逸散到宇宙空间去。总大气压约在100atm 左右，其中水蒸气分压最高，约在80～90atm 之间，CO_2气分压居第二位，约为10～15atm 左右，其次为大量强酸性气体和还原性气体以及少量惰性气体等。炽热潮湿，没有水圈和水的循环是其主要特点。

距今3.8Ga 年前，地球内能的下降导致火山气圈冷凝，生成了水圈。原始海水的水量不多，并分布在广大的地表低凹处，形成浅水盆地。今天的浩瀚海洋是水圈形成以后地球

去气作用释放的水分不断积累的结果。水圈形成后，大气变为以二氧化碳气为主。所有强酸性气体和部分还原性易溶组分都转入水圈，使海水变为强酸性和还原性。其 pH 值约为 0.3；Eh 值也低至足以使大量铁、锰、铜、硫等元素呈低价离子形式广泛运移，它们汇聚于海盆后形成大量的沉积矿床。

水圈由地史早期的强酸性和还原性向地史晚期的弱碱性和强氧化条件的演化贯穿在整个地史始终，并伴随着火山-沉积旋回而波动。在火山去气作用期间，大量强酸性气体：HCl、HF、SO_2、H_2S 等和还原性组分：CO、CH_4、H_2、NH_3、H_2S 等喷到地表，使大气和水圈迅速变为相应的强酸性和还原性；随后在火山间歇期，大陆岩石的风化淋滤作用和岩石碎屑在海水中的海解作用使海水 pH 值升高，向碱性发展；水的光解反应和绿色植物的光合作用不断生成游离氧，对还原组分氧化消耗，使水圈向氧化环境转化。火山去气作用期间形成强酸性和还原性雨水的风化淋滤条件，使大量铁、铝、锰、铜、铅、锌等离子和硅酸、磷、钒、钼、钨等元素活化迁移；同时由于火山去气作用强烈，除气量大，常伴随着剧烈构造运动，地壳不稳定，常形成强酸性暴雨和洪水的冲刷条件，水动力较强，盆地中主要沉积大量碎屑岩层，一般没有碳酸盐的沉淀。相反，火山间歇期期间地壳比较稳定，雨水的风化淋滤作用依靠太阳能的蒸发作用和缓地进行。水动力较弱，盆地中主要沉淀盐类化学沉积物，而碎屑岩不多。这期间的风化淋滤作用主要为 pH 值较高和偏氧化的饱含二氧化碳气雨水的风化淋滤条件，更有利于铀酰络合离子（UO_2^{2+}）、铜离子（Cu^{2+}）和硫酸根等离子（SO_4）等的活化迁移。这些成矿物质到达海盆以后，将随着海水 pH、Eh 值的波动演变分异沉淀，形成不同的沉积矿床和矿源层。

在太古宙，火山去气作用仍然比较强烈和频繁，火山间歇期很短，海水 pH 值一直波动在强酸性范围，CO_2在海水中溶解度低，且不能通过海水生成碳酸盐岩沉淀。火山作用释放出的 CO_2气都富集在大气圈中，并随去气作用过程不断增加，形成越来越稠密的 CO_2 气圈。3.8Ga 前水圈刚形成时，大气 CO_2气分压大约只有10～15atm 左右，到2.6Ga 前大气 CO_2气分压已升高到30～50atm。如果水圈一直停留在强酸性阶段，那么大气 CO_2气将继续增加，一直向充满整个地球引力场的方向发展。但是，地球内能的释放和降低过程，不断使火山去气作用减弱。从2.6Ga 前开始，火山去气作用已减弱到这样的程度，即在火山间歇期晚期，风化淋滤作用不但能够把火山去气阶段放出的强酸性气体的酸性效应全部中和完，而且还有剩余，还能积累一些过剩碱度使碳酸盐沉淀。从这时起就过度到了元古宙，即大气 CO_2气周期性向沉积圈转移的历史时期。

大气 CO_2气在海水中生成碳酸盐岩的条件是什么呢？根据水溶液平衡原理，只要海水中阳离子的活度（浓度）和阴离子 CO_3^{2-} 的活度（浓度）的乘积等于或大于碳酸盐岩矿物的溶度积时就生成碳酸盐岩沉淀。一般说来，在强酸性海水时期，海水中阳离子浓度很高，比现在的弱碱性海水中的阳离子浓度高得多，海水中不能沉淀碳酸盐岩不是因为阳离子浓度低，而是阴离子 CO_3^{2-} 浓度太低，其活度几乎为零。海水中 CO_3^{2-} 的活度有下列方程式：

$$A_{CO_3^{2-}} = K\frac{P_{CO_2}}{A_{H^+}^2}$$

式中 K 值在温度不变时为一常数。从等式中可以看出，海水中阴离子 CO_3^{2-} 的活度与大气 CO_2气分压值成正比，与海水中 H 离子活度的平方呈反比。也就是说，海水 pH 值每升高

1，海水中CO_3^{2-}根离子的活度将升高100倍；反之，海水pH值每降低1，CO_3^{2-}根离子的活度亦以两个数量级的速率下降。因此，海水pH值是影响碳酸盐岩沉淀与否的更强大因素。火山去气作用期间，碳酸盐岩不能沉淀，甚至以前沉积的碳酸盐岩还要重新溶解；相反，在火山间歇期海水pH值的升高将使碳酸盐岩大量快速沉淀，形成厚大的碳酸盐岩层。因此碳酸盐岩的沉积作用也具有周期性质，并总生成在火山间歇期晚期。

从2.6Ga前至600Ma前的元古宙期间，较大的火山间歇期晚期海水pH值都能升高到4.5以上，都发生相应碳酸盐岩层的沉淀。而且随着地质历史进程海水pH值在火山间歇期晚期升得越来越高，碳酸盐岩沉积量也有某种增大的趋势。因此元古宙为大气CO_2气周期性向沉积圈转移的历史时期。大气CO_2气周期性地从火山去气作用和碳酸盐岩的溶蚀作用中得到大量补给，又周期性地通过海水生成厚大碳酸盐岩层沉淀，因此大气CO_2气含量强烈波动，大气CO_2气向沉积圈转移的历史也延续的特别长。

元古宙和古生代期间地球内能又继续下降，到中生代末期，随着地热梯度的迅速降低，冷的固体地壳变得越来越厚，且具有刚性和脆性的特点，但深处地壳和地幔的去气作用仍在继续进行，因此地壳又沿薄弱地带碎裂成若干地块（板块），并发育了以去气为主要特征的一系列深大断裂网带，如大洋中脊、活动板块边缘、裂谷带、深海沟以及大陆上和海洋底部的深大构造断裂带等。同时，去气作用也由地史早期的火山爆发形式转变为沿着这些深大断裂网带进行的较为和缓的、匀速的、连续不断的去气作用过程。地壳增厚的结果，一方面使岩浆和火山气体产物更难于直接到达地表，岩浆作用分异出来的挥发份在地壳深处就冷凝成酸性热液，后者沿断裂向上运移过程中又不断与围岩反应，强酸性组分也逐渐被消耗，随后又与下降渗透水混合，因此当这些溶液以热液和温泉形式到达地表时，其成分、性质和温度都已发生实质性变化，溶液已多变为弱酸性和近中性，有的还偏碱性。这样的溶液对地表海水和大气环境的影响已大大减弱，容易被风化淋滤作用所中和。显生宙，虽然仍有一些较强烈的火山去气作用，但火山去气规模已大大减小，影响时间比较短，影响地区较为局限。现阶段大气CO_2气的含量不会降到零，这是因为地球的去气作用仍在沿着大洋中脊、活动板块边缘、裂谷带、深海沟、以及大陆和海底的深大构造断裂带等处徐徐进行，大气CO_2气有稳定的补给。最后大气CO_2含量将稳定在大气CO_2气被消耗的量与从地球去气作用中得到的量相等的一个水平线上，与其平衡海水pH值也趋向于衡定。只要海水pH值衡定，海水中各溶解组分的含量、变价元素的氧化能力以及海水中各组分间的平衡关系和化学反应类型等都将趋于稳定。这就是现代海水和大气CO_2含量长期保持稳定的原因。这样，整个海-气化学演化可以划分四个历史阶段（图8.10）：

（1）前太古宙（4.6～3.8Ga前）：为稠密火山气圈和无水圈阶段；

（2）太古宙（3.8～2.6Ga前）：为稠密CO_2气圈和强酸性-偏还原性水圈阶段；

（3）元古宙（2.6～0.6Ga前）：为大气CO_2气周期性向沉积圈转移和弱酸性-弱氧化性水圈阶段；

（4）显生宙（从0.6Ga前至现在）：为氮-氧型气圈和弱碱性-强氧化性水圈阶段。

二、大气的组成控制着表生风化淋滤作用及其历史演化

从大气组成的演化和波动规律来看，地质历史中主要有三种大气雨水的风化淋滤条

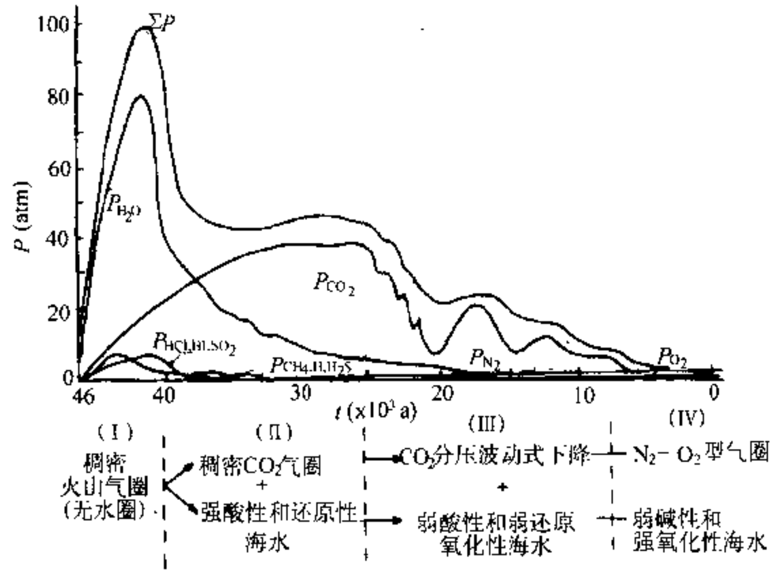


图8.10　地球大气的演化阶段

件：

1. 火山去气作用时期形成强酸性和偏还原性雨水的风化淋滤条件. 雨水的 pH 值波动在0.3（火山气体冷凝水的 pH 值）至2.3（火山气体冷凝水在云层中被稀释100倍后的 pH 值）之间，伴随去气作用常形成暴雨和洪水的冲刷条件，水动力较强，气温偏高，雨量较大。

2. 火山间歇期期间形成弱酸性和偏氧化性饱含 CO_2气雨水的风化淋滤条件。雨水的 pH 值主要由大气 CO_2分压值所控制，地表水的循环主要靠太阳能蒸发和缓地进行，水动力较弱，气温温和，雨量不大。

3. 地史晚期，主要是显生宙的火山间歇期晚期形成饱含氧气和少量 CO_2气的雨水风化淋滤条件，雨水虽然仍为弱酸性，但雨水 pH 值较高，氧化能力较强。气温偏凉爽，雨量较少，水动力较弱。

地史早期主要为第一和第二种雨水的风化淋滤条件，现在则为第三种雨水的风化淋滤条件。根据风化淋滤模拟实验研究，各元素在三种雨水中的溶解能力和向海水中提供矿质的能力相差极大，最大可相差4个数量级以上。

实际上，很多金属和非金属元素，如 Au、Ag、Fe、Al、Cu、Mn、Co、Ni、Pb、Zn、P 和 REE 等均为惰性元素，在现今的大气雨水条件下均不能活化迁移，它们或形成风化壳型矿床残积在原地，或在大陆上运移不远就被粘土矿物吸附或以难溶化合物形式沉淀，一般不能到达海盆成矿。但是，火山去气作用强烈频繁的地史早期，强酸性和偏还原性雨水的风化淋滤条件可以使很多金属元素和非金属元素在表生水中广泛地活化迁移，它们汇聚于海盆后形成了很多各种各样的沉积矿床。相反，有关风化壳型矿床在地史中形成时代的研究资料表明，它们的形成时代都是比较晚的。而且又都对应着火山间歇期。在地质历史中风化壳型矿床出现的时代先后顺序大体为：铁矿风化壳→铝土矿风化壳→粘土矿物风化壳→锰矿风化壳→钴、镍矿风化壳等等，这一顺序与雨水 pH 值历史性升高的总趋势相一致。

三、海水的化学演化对成矿作用的制约

前面已经谈到，地质历史中海水的化学沉积环境（pH，Eh，各溶解组分的含量及化学反应类型等）有确定的演化方向，即从地史早期的强酸性和还原性向地史晚期的弱碱性和强氧化条件演化。但是这一演化又是随火山-沉积旋回周期性波动的，因此海水的成矿作用也受具体的火山-沉积旋回所控制。一般说来，在火山去气作用期间形成强酸性和还原性雨水的风化淋滤条件，地表河水溶解着大量铁铜锰磷等成矿物质川流不息地汇入海盆。与此同时，海水也要受到火山气体的污染，特别是当火山口离海盆较近，或火山去气作用直接发生在海底，或含矿的酸性地表水向海盆注入较多等情况下，海水的pH、Eh值降得更低。矿质在强酸性海水中一般不发生沉淀，因为矿质在这样的海水中远远达不到饱和溶解度，因此一直富集在海水中，并随着风化淋滤作用和海解作用过程的进行，矿质在海水中富集的量不断增高。显然，海水pH值越低，强酸性海水阶段延续的时间越长越有利于矿质的最大富集。海水中富集的成矿物质往往不是一种而是多种，通常有Fe、Al、Mn、Cu、Co、Ni、Pb、Zn、K、Na、Ca、Mg、磷酸根、硅酸、碳酸根等等。这些成矿物质不是一同沉淀的，而是在火山间歇期随着海水pH、Eh升高的进程陆续分异沉淀。各种成矿物质以不同矿物形式的沉淀都有各自确定的pH、Eh值范围，因此随着海水pH、Eh值的升高，它们又有一个沉淀的过程和沉淀的先后顺序问题，这也是海水中矿质的分异和沉淀成矿过程。如果某种成矿物质富集量高，在海水pH、Eh上升的过程中它们分异的较充分，沉淀的也较完全，就可以形成又富又厚的矿层；相反，如果海水pH值升高过快，成矿物质分异不好，或者矿质分异沉淀过程中又有大量碎屑物质的带入和混杂，或者矿质沉淀过程又被火山去气作用所打断，使海水pH值重又下降等等，那么沉积的矿层就不富，杂质多，矿层薄，甚至大部分矿质还未沉淀下来就不得不被推迟到下一个火山-沉积旋回中去，等到适当的条件下再重新沉淀成矿。

海水中成矿物质的分异和成矿过程是非常复杂的，但又有很强的规律性。一般说来，当海水pH、Eh缓慢升高时，惰性强的元素先以氧化物形式沉淀，然后是硫化物的沉淀，最后才是各种弱酸盐矿物的沉淀。各元素的氧化物、硫化物沉淀的先后顺序也有确定的规律性：即溶解度小的矿物先沉淀，溶解度大的矿物后沉淀；价态高且离子半径小的离子先沉淀，而价态低离子半径大的离子后沉淀；在海水pH较低时，氧化物先沉淀，硫化物后沉淀；而在pH值较高时或上升速度较快时多种价态的离子、多种不同的矿物倾向于同时沉淀等等。如强酸性海水阶段，随着pH值的升高，氧化物沉淀的顺序大体为：四价离子的氧化物：SiO_2、SnO_2、UO_2、ThO_2、ZrO_2、TiO_2等先沉淀，然后是三价离子的氧化物：Fe_2O_3、Al_2O_3、Cr_2O_3等沉淀；最后才是二价离子氧化物（CuO、ZnO）的沉淀等等。硫化物的沉淀亦受海水pH值的控制，在强酸性（pH<4.0）海水中S离解不出来，因此硫化物不易沉淀。另一方面，S又是易氧化的离子，硫化物沉淀时又叠加氧化因素，同时与硫化合的金属离子种类也有不同。S不与四价、三价金属离子化合生成硫化物的原因可能还有，即在海水pH值相应很低的情况下，四价、三价的金属离子就先与OH化合生成了难溶化合物沉淀。而在这样低的pH值条件下，硫主要以H_2S、HS的形式存在，S根的活度还太低，还离解不出来。当随着海水pH值的升高S的活度增大以后，海水中能大量溶解

的主要金属离子只有 Fe、Cu、Mn、Pb、Zn、Co、Ni、As、Sb 等离子了，所以 S 只能与这些离子化合生成硫化物沉淀。关于弱酸盐沉淀的先后顺序也是规律性很强的：即随着海水 pH 值升高的进程较强的弱酸盐矿物先沉淀，而较弱的弱酸盐矿物后沉淀。也就是说，弱酸盐越弱，沉淀的 pH 值相应越高，沉淀的时间相对也就越晚。因此在一个火山-沉积旋回剖面中从下往上矿物沉淀大体有这样的先后顺序：即强惰性元素的氧化物先沉淀→然后是硫化物→硅酸盐粘土矿物（高岭石、绢云母、绿泥石等）→磷酸盐（胶磷矿）→碳酸盐岩（白云岩、灰岩等）→盐岩层（石膏、食盐等）。需要说明，盐岩层，包括石膏、NaCl 等都不是弱酸盐，它们之所以形成于火山-沉积旋回的最末期，是因为火山-沉积旋回的较早期阶段海水 pH 值低，海水中化学反应类型主要是硅酸盐粘土矿物的生成反应，磷酸盐矿物的生成反应以及碳酸盐岩的生成反应等，这些矿物的化学沉淀都消耗海水中的 K、Na、Mg、Ca、Cl、SO_4等离子。如 K、Mg、Cl 等离子要大量进入粘土矿物的晶格；Cl、Ca 要进入磷块岩晶格；Ca、Mg 等大量进入碳酸盐岩矿物晶格等。除了进入矿物晶格以外，NaCl 和 $CaSO_4$等还以包裹体和被吸附形式与上述矿物一同沉淀，至使上述离子在海水中的含量达不到饱和状态。只有等到火山间歇期的最末期，当雨水的 pH 值大大升高以后，继之大陆上的河水，地下水，土壤孔隙水等的 pH 值也都升高，并升高到这样的程度，即粘土矿物、磷酸盐和碳酸盐岩的生成反应大部分已在大陆上进行，这些矿物的生成反应在海水中已基本消失，海水中沉积的粘土矿物基本上全变为陆源碎屑矿物以后，再由于长年累月的风化淋滤作用才能使海水中的 K、Na、Ca、Mg、Cl、SO_4等离子富集起来逐渐达到饱和状态，只有从这以后才能在较干燥气候条件下形成盐岩层。

上述矿物沉淀的顺序并不是在每个火山-沉积旋回剖面中都能全部出现的。相反，很多火山一沉积旋回剖面中只出现上述矿物演变顺序中的一段，如太古宙地层剖面中主要出现前面的一段，即碎屑矿物＋氧化物，有时也有硫化物；古元古代多为碎屑矿物＋氧化物→硫化物＋碳酸盐岩→硅酸盐；中、新元古代多为碎屑矿物岩＋氧化物→碎屑矿物＋硫化物→硅酸盐＋碳酸盐岩＋磷酸盐；显生宙，特别是中、新生代的沉积剖面中则变为碎屑岩（＋氧化物/硫化物）→碳酸盐岩→盐岩层。即地史早期的火山-沉积旋回剖面中对应的是强酸性海水中生成的矿物序列；地史晚期的火山沉积旋回剖面中则对应的是弱酸性至弱碱性海水中生成的矿物序列。

还应该说明，碳酸盐岩沉淀的 pH 值条件有点复杂，因为它还与大气 CO_2气含量有关，大气 CO_2气含量越高，碳酸盐岩沉淀的 pH 值也越低。因此碳酸盐岩层与其他矿物沉淀的先后顺序就发生相应的改变：在地史早期形成稠密 CO_2气圈的阶段（如古元古代）碳酸盐矿物可以作为杂质与铁氧化物和二氧化硅胶体一同沉淀（东、西鞍山条带铁矿），随后碳酸盐矿物又与硫化物共生（加拿大海伦剖面），再后碳酸盐矿物与铁硅酸岩矿物共生（澳大利亚哈默斯利条带铁矿），再后又与磷块岩矿层一同沉积（贵州开阳磷矿），古生代以后碳酸盐岩沉积层位继续升高，并显示出超越硅酸岩、磷酸岩沉积层位的明显趋势。碳酸盐岩伴生矿物组合的历史性演变反映着随大气 CO_2含量逐渐降低碳酸盐岩沉积层位逐渐升高的总趋势。

上面讲的矿物沉淀序列是针对火山沉积旋回剖面中，伴随海水 pH 值的升高，矿物沉淀的先后顺序。但因为整个海水化学环境演化的历史方向也是从地史早期的强酸性到地史晚期的弱碱性的，因此地质历史中沉积矿物组合的历史演变总趋势大体也与火山-沉积

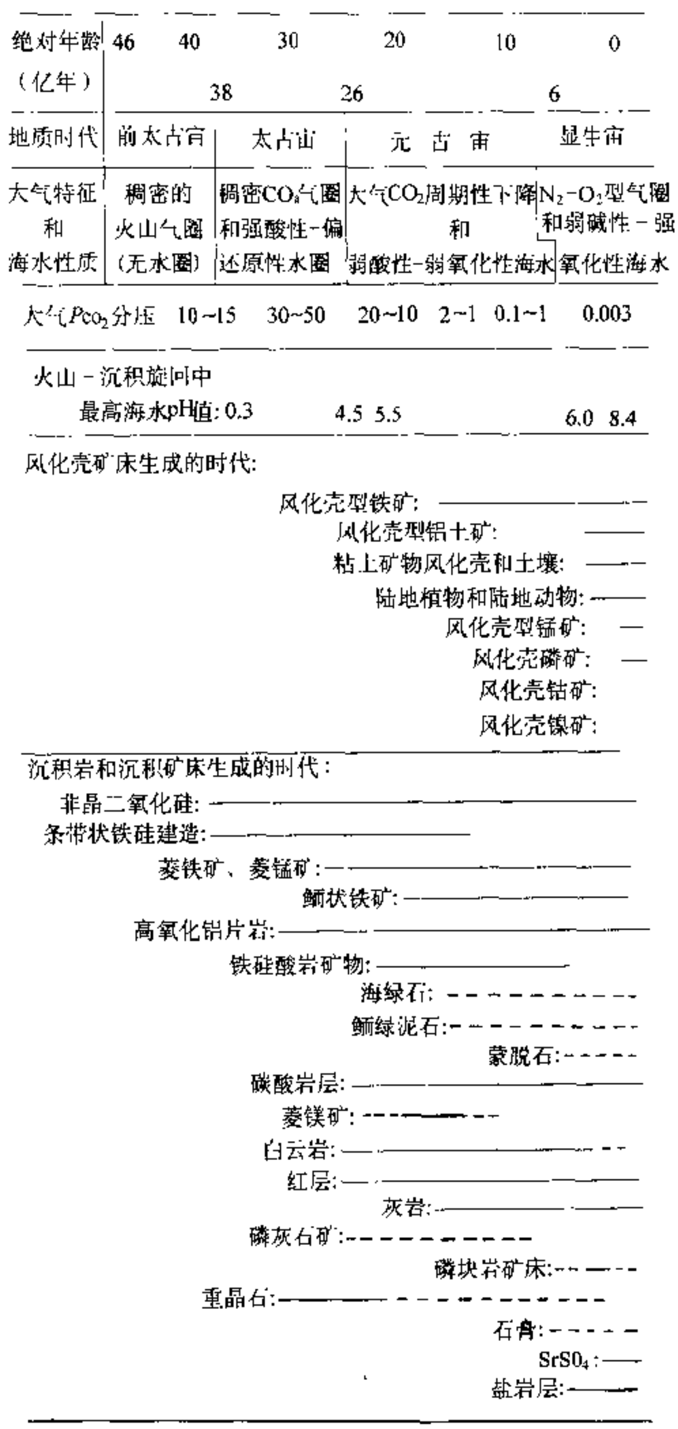


图8.11　海气化学演化对部分风化壳型矿床和部分沉积矿床的制约关系

旋回剖面中沉积矿物组合的演变规律相似。根据一些地质资料我们初步归纳的海气化学演化与部分风化壳矿床和部分沉积岩、沉积矿床形成时代间的关系见图8.11。

上述关于火山去气作用导致大量成矿元素的活化迁移和在海水中的富集，随后在火

山间歇期，随着海水 pH、Eh 值的升高陆续分异沉淀，形成矿层（和矿源层）的成矿模式是地质历史中最重要、最普遍的一种。还有一些成矿元素如铜、铀、钼、钨等在元古宙和古生代火山间歇期的弱酸性雨水条件下也能大量迁移至海盆，随后受海水 pH、Eh 波动演化规律制约分异沉淀；另外，有机矿产的形成也有另外的成矿模式等等都有待于进一步研究。

从上述初步讨论中可以看出，海-气化学演化控制着成矿元素的活化迁移能力以及它们在海水中的溶解、富集、分异和沉淀的全过程。成矿作用是海-气化学演化过程中的必然产物，同时又受海-气具体演化进程的制约。

参 考 文 献

[1] 毕献武等，1996，京华山金矿带 ESR 年龄测定及其地质意义，科学通报，14，1301～1303。

[2] 崔文元等，1986，中国北部太古代区域变质杂岩的氧同位素研究，国际前寒武纪地壳演化讨论会论文集，地质出版社，北京。

[3] 董申葆等，1986，中国变质作用及其与地壳演化的关系，地质出版社，北京。

[4] 韩郁菁，1993，变质作用 P-T-t 轨迹，中国地质大学出版社，武汉。

[5] 贺同兴、卢良兆、李树勋等，1988，变质岩岩石学，地质出版社，北京。

[6] 洪大卫，1987，花岗岩的成因类型，张炳熹主编，当代地质科学动向，91～95，科学出版社，北京。

[7] 胡瑞忠，1990，花岗岩型铀矿床一种可能的成矿模式，科学通报，**35**（7），526～529。

[8] 贾叶飞、李霞，1993，中国北方金矿床铅同位素研究，矿床地质，**12**（2），168～173。

[9] 李曙光，1993，蛇绿岩生成构造环境的 Ba-Th-Nb-La 判别图，岩石学报，**9**（2），146～157。

[10] 刘树文，1992，冀北晚太古宙英云闪长质片麻岩的 P-T-aH_2O 与变质相研究，长春地质学院学报，76～85。

[11] 刘晓春、胡克，1994，榴辉岩相的重新研究。地质科技情报，13（1），29～35。

[12] 刘英俊等，1984，元素地球化学，科学出版社，北京。

[13] 刘英俊等，1989，江西德兴地区中元古界双桥山群含金建造的地球化学研究，桂林冶金地质学院学报，**9**（2），115～126。

[14] 卢德林等，1993，东坪金矿成矿时代研究，矿床地质，**12**（2），182～188。

[15] 卢良兆，1991，变质作用 PTt 轨迹及其地球动力学意义，国外前寒武纪地质，**3**，4～20。

[16] 涂光炽等，1984，中国层控矿床地球化学（第一卷），科学出版社，北京。

[17] 涂光炽等，1986，中国层控矿床地球化学（第二卷），科学出版社，北京。

[18] 涂光炽等，1988，中国层控矿床地球化学（第三卷），科学出版社，北京。

[19] 王联魁、刘铁庚，1987，华南花岗岩铀矿 H、O、S、Pb 同位素研究，地球化学，**3**，67～77。

[20] 王仁民、贺高品、耿元生等，1987，变质岩原岩图解判别法，地质出版社，1987，北京。

[21] 王声远，1991，低温热液成矿作用中的某些问题，中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放研究实验室1991年报，338～350，贵州科技出版社，贵阳。

[22] 王声远、樊文苓，1993，Au 在200℃、SiO_2-HCl-H_2O 体系中的溶解测定——硅化对金矿化的意义初探，中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放研究实验室1992年报，11～20，地震出版社，北京。

[23] 王秀璋等，1992，中国改造型金矿床地球化学，科学出版社，北京。

[24] 王中刚等，1989，稀土元素地球化学，科学出版社，北京。

[25] 吴泰然，1991，玄武岩的构造环境判别，岩石学报，**7**（3），81～87。

[26] 张本仁、赵伦山，1979，地球化学，地质出版社，北京。

[27] 张理刚，1992，铅同位素地质研究现状及展望，地质与勘探，**28**（4），21～29。

[28] 张乾，1993，矿石铅来源的岩浆岩及围岩铅同位素证据，中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放研究实验室1992年报，北京，地震出版社，83～94。

[29] 张乾、潘家永，1996，火成岩断裂带中金、银矿床的火成改造成矿作用，地质地球化学，**1**，67～71。

[30] 张乾等，1990，江西留龙金矿床两类矿石成因的稀土与微量元素证据，桂林冶金地质学院学报，**13** (2)，170～180。

[31] 张乾等，1992，湖南黄金洞金矿床的稀土与微量元素地球化学：矿石成因证据，地质与勘探，**11**，12～17。

[32] 张乾等，1994，中生代接触交代矽卡岩型多金属矿床铅源新认识。地质论评，**40** (4)，330～339。

[33] 赵国春、孙德有、贺同兴，1994，中国东南部基底变质作用和地壳演化，地震出版社，北京。

[34] 庄育勋，1991，对变质相系理论的再认识，地学探索，**4**，8～13。

[35] Bernard-Griffiths，J.，Peucat，J. J.，Cornichet，J. et al.，1985，U-Pb，Nd isotope and REE geochemistry in eclogite from the Cabo Ortegal Complex，Galicia，Spain：An example of REE immobility conserving MORB-like patterns during high-grade metamorphism，Chem. Geol.，**52**，217～225.

[36] Bottomley，D. J. et al.，1992，The nature of groundwater flow in fracturedence from the isotopic and chemical evolution of recrystallized fracture calcites from the Canadian Precambrian Shield. Geochim. Cosmochim. Acta，**56**，369～388.

[37] Bottomley，D. J. et al.，1994，Saline groundwaters and brines in the Canadian Shield：Geochemical and isotopic evidence for a residual evaporite component，Geochim. Cosmochim. Acta，**58**，1438～1489.

[38] Chappel，B. W. and White，A. J. R.，1974，Two contrasting granite types，Pacific Geol.，**8**，173～174.

[39] Delmelle，P. et al.，1994，Geochemistry，mineralogy，and chemical modeling of the acid crater lake of Kawah Ijen Volcano，Indonisia. Geochim. Cosmochim. Acta，**58**，2445～2460.

[40] England，P. C. and Richardson，S. W.，1977，The influence of erosion upon the mineral facies of rocks from different metamorphic envoments. J. Geol. Soc. Lond.，**134**，201～213.

[41] England，P. C. and Thompson，A. B.，1984，Pressure-temperature-time paths of regional metamorphism：I heat transfer during the evolution of regions thickened continental crust，J. Petrol.，**25**，894～928.

[42] Eskola，P.，1920，The mineral facies of rocks. Nor. Geol. Tidsskr，**6**，143～194.

[43] Evans，B. W.，Tromsdorff，V. and Goles，G. G.，1981，Geochemistry of high-grade eclogites and metarodingites from the Central Alps，Contrib. Mineral Petrol.，**76**，301～311.

[44] Gebauer，D.，lappin，M. A.，Grunenfelder，M. et al.，1985，The age and origin of some Norwegian eclogites：Pb zircon and REE study，Chem. Geol.，**52**，227～247.

[45] Griffin，W. L. and Brueckner，H. K.，1985，REE，Rb-Sr and Sm-Nd study of Norwegian eclogites，Chem. Geol.，**52**，249～271.

[46] Griffin，W. L.，1987，'On the eclogites of Norway' 65 years later，Mineral Mag.，**51**，323～343.

[47] Henley，R. W. et al.，1983，Geochemical systems ancient and modern，A geological review. Earth Science review，**19**，1～50.

[48] Holister，V. H. et al.，1992，A mine—— exposed hot spring deposit and related epithermal gold resource. Econ. Geol. **87**，421～424.

[49] Li，S.，Wang，S.，Chen，Y. et al.，1994，Excess argon in phengite from eclogite：Evidence from dating of eclogite minerals by Sm-Nd，Rb-Sr and ^{40}Ar-^{39}Ar methods. Chem. Geol.，**112**，343～350.

[50] Magenheim，A. J. et al.，1994，Precise determination of stable chlorine isotopic ratios in low concentration natural samples. Geochim. Cosmochim. Acta，**58**，3117～3121.

[51] Miyashiro，A.，1973，Metamorphism and metamorphic belts，London George Allen and Unwin ltd.

[52] Pearce，J. A.，Harris，N. B. W. and Tindle，A. G.，1981，Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. J. Petrol.，**25**，956～983.

[53] Pitcher，W. S.，1982，，granite type and tectonic environment，In：K. F. Hsu (editor)，Moutain Building Processes，19～40，Academic Press，London.

[54] Shatsky，V. S.，Kozmenko，O. A. and Sobolev，N. V.，1990，Behavior of rare-earth elements during highpressure metamorphism. Lithos，**25**，219～226.

[55] Shien，Y. N. and Taylor，H. P.，1969，Oxygen and Hydrogen isotope studies of contact metamorphism. Contrib. Mineral Petrol.，**20**，306～356.

[56] Spear, F. S., Selverstone, J. and Hickmott, D., 1984, P-T paths from garnet zoning: A new technique for deciphering tectonic progresses in crystalline terrains. Geology, **12**, 87～90.

[57] Tilton, G. R., Schreyer, W. and Schertl, H. P., 1991, Pb-Sr-Nd isotopic behavior of deeply subducted crustal rocks from the Dora Maira Massif, Western Alps, Italy Ⅱ: What is the age of the ultrahigh pressure metamorphism? Contrib. Mineral Petrol., **108**, 22～33.

[58] Turner, F. J., 1968, Metamorphic Petrology. McGraw-Hill, New York.

[59] Vidal, P. and Hunziker, J. C., 1985, Systematics and problems in isotope work on eclogites. Chem. Geol., **52**, 129～141.

[60] Wood, C. A. et al., 1987, Solubility of the assembledge pyrite-pyrrhotite-magnetite-sphalerite-galena-gold-stibnite-bismuthinite-argentite-molybdenite in H_2O-NaCl-CO_2 solutions from 200℃ to 300℃, Econ. Geol., **82**, 864～1884.

第九章　有机地球化学

第一节　概　　述

有机地球化学是地球化学的一个重要分支，是一门新兴边缘学科，主要研究天然产出有机质的组成，结构和性质，以及它们在地质体中的分布，转化和参与地质营力的作用等。它与能源、矿产资源、海洋、环境和生命科学等重大生产和基础理论课题有着十分密切的联系，因而具有强大的生命力。

一、有机地球化学的基础研究领域

当前有机地球化学的基础研究主要集中于以下几个方面：探讨整个地质体中有机质的成因与演化模式，包括有机质的演化模式与有机碳的演化模式；生物标志化合物的成因研究，即分子有机地球化学；干酪根的结构与性质；有机质的同位素组成，分馏与成因等。

（1）有机质演化

有机质的演化是指生物死亡埋藏后，有机体的生物降解以及有机大分子的热降解与聚合，并最终转化为甲烷、水、二氧化碳和石墨等无机物的演化全过程。现已建立起初步的有机质演化模式。这一模式已为石油有机成因的观点奠定了理论基础。

（2）有机碳演化（前生期化学演化与古生物化学）

有机碳演化是指天体演化，包括地球演化过程中，无机物质如甲烷、水、二氧化碳和氨等逐步演化产生简单有机化合物和生物大分子的过程，以及在生物圈出现后，这些有机质的进一步演化。前一部分属于前生期化学演化，许多有机地球化学家正在从事这一研究，主要研究天体物质（月岩与陨石，包括我国吉林陨石，以及地球古老岩石）中的有机化合物，模拟天体（包括地球）早期演化环境条件的合成实验，如著名的 Miller-Urey 模型实验。由于前生期化学演化的研究，生命科学已进入到一个崭新的阶段。后一部分研究主要属于分子古生物学或古生物化学领域，目前开展得较差，但也十分重要，很可能是解决生物进化机理以及生物与环境关系问题的重要途径之一。

（3）分子有机地球化学

分子有机地球化学是上述理论研究以及有机地球化学应用研究的基础，是目前最受重视而又已取得较大进展的领域之一。分子有机地球化学的研究内容很广泛，包括在石

油、油页岩、煤、金属矿床有机质，现代沉积物以及气溶胶、水、土壤样品中检出的各类生物标志化合物及其地球化学意义的研究；新生物标志物的结构与成因、演化研究，包括他们的分离、纯化、确认技术，以及标样合成、新的分子有机地球化学参数的探讨等。例如最近几年发现的含硫等杂环化合物的起源，演化及有机地球化学指标研究。

（4）干酪根与煤的结构及性质

干酪根与煤的结构性质的研究，例如通过不同母质类型干酪根的物理性质与热解产物的研究，特别是高等植物母质来源的Ⅲ型干酪根与煤的结构性质的研究，可以发展陆相生油理论与煤成烃理论。

（5）同位素有机地球化学

目前，有机地球化学研究的一个重要进展是采用有机同位素质谱法研究个别有机化合物的同位素比值，从而探讨天然有机物质以及石油，天然气等能源资源的成因与演化。在这方面，国际上几个著名实验室，如美国的卡内基研究所、英国剑桥大学和美国印第安那大学等有关实验室，曾研究氨基酸，卟啉和烃类等单个化合物的碳、氢、氮同位素比值，并发展了有机气相色谱－同位素质谱技术。这项技术将特别有助于研究高成熟度的有机质，如天然气、凝析油、过成熟生油岩、黑色页岩等有机质，用于原油对比、油源对比、油气运移、天然气判识与气源岩对比等。GC-IRMS仪的出现将把分子有机地球化学研究推进到一个崭新的阶段。

二、有机地球化学应用研究领域

（1）石油有机地球化学

由于有机地球化学的深入研究，石油有机成因理论取得了巨大的进展，特别重要的是石油成因理论的这种深刻变化已大大推进了石油资源的远景评价与地质勘探工作。有机地球化学已被视为石油勘探的三大学科（地球物理学，石油地质学与有机地球化学）支柱之一。当前在我国油气勘探中煤成烃(煤成气，煤成油)和高成熟海相地层油气成因评价研究十分重要。较为薄弱的方面是烃类运移和盆地模拟等。烃类运移的研究，特别是石油在生油岩中初次运移的机理及运移排烃效率的研究是当前石油成因理论中关键而又较为落后的一环，它直接关系到石油勘探特别是生油量计算问题，采用实验模拟与天然生油岩排烃剖面对比的方法，进行排出烃类的各种分子有机地球化学参数对比研究，并研究排烃后生油岩中各种有机岩石学等物理化学参数的变化，最后采用各种参数的综合数学模拟研究，可以有效地探讨石油初次运移机理与标志。

（2）沉积有机地球化学（海洋与湖沼有机地球化学）

生物标志化合物的发现和研究也为沉积岩的成因与海洋沉积物的研究开辟了新的途径，在判别沉积环境(海相和陆相)，物质来源(陆地植物来源和水生生物来源)及早期成岩作用等方面已提出了许多新指标：如指示陆源有机质的酚醛、一元羧酸，指示咸化盆地

相的正烷烃偶奇优势，指示强还原环境的甾醇，指示成岩作用的卟啉等以及它们的立体异构体参数。同时海洋沉积物的研究，也为有机地球化学，特别是石油与天然气成因的研究提供了重要的基础。因此，有机地球化学已经成为海洋科学的重要组成之一，如著名的深海钻探工程(DSDP)20多年来就一直进行着海洋沉积物的有机地球化学研究。

(3) *矿床有机地球化学*

铁、锰、磷、铝等沉积矿床及层控矿床在成因上与有机质有着十分密切的联系。成矿元素从母岩中风化、迁移，以及在水盆地内的沉积过程中，有机质，尤其是腐殖酸起了重要的作用。同时有机质在沉积矿床成岩改造过程中也起了积极的作用，从层状铅、锌矿的矿石与脉石矿物的包体中已发现石油烃类和脂肪酸等有机化合物。通过金属—氨基酸络合物的加热试验又获得了各种类似天然产出的金属硫化物。因而提出了这类矿床由类似油田卤水的成矿母液改造形成的观点。1980年11月在美国华盛顿召开了第一次金属矿床有机地球化学的国际讨论会。1989年华盛顿第28届国际地质大会、1990年英国诺廷汉第13届国际沉积大会和1992年日本京都第29届国际地质大会上，生物成矿作用和有机成矿作用研究都已成为重要的议题，受到国内外专家的关注。

(4) *环境有机地球化学*

有机地球化学应用的另一重要领域是环境科学。通过研究现代沉积物和大气飘尘中广泛分布的类脂化合物，特别是稠环芳烃(PAH)，如苯、萘、菲、荧蒽、芘等化合物及其衍生物，可以深入了解因能源开发利用引起的有机污染物的成因与输入源。环境有机地球化学的又一重要方面是通过研究第四纪冰期及间冰期沉积物，如大洋沉积物、湖泊沉积物和黄土沉积物中的有机化合物，有可能提供几十万年以来全球气候变化、生物输入和沉积环境等多方面的信息。例如最近英国著名分子有机地球化学家 G. Eglinton 教授的实验室通过研究不饱和长链酮，建立了 U^{K}_{37}古温度指标，并成功地应用于测定十几万年以来大洋沉积物古温度的变化；美国印第安那大学 J. M. Hayes 的实验室最近在研究类脂物中单个化合物的 $\delta^{13}C$ 同位素时，提出了测定古大气二氧化碳浓度的新指标(古压力计)等。

三、我国有机地球化学发展概况

我国有机地球化学是解放后从无到有发展起来的。60年代以前还没有有机地球化学的专门研究机构。随着我国石油工业的发展，石油部和地质矿产部石油局所属的一些部门，以及有关院校，开展了生油岩研究。这些单位曾采用沥青 A、沥青 A 的族组成和元素组成等有机地球化学指标，广泛研究了我国各油区，各层位(震旦系至第三系)的生油岩，积累了大量分析资料。当时的石油部北京石油科学研究院和地质矿产部上海中心实验室有着较好的设备条件和技术力量，在生油岩研究方面做了大量工作，总结了我国陆相泥质生油岩的许多规律性认识，并且成功地在石油勘探中推广应用。此外，各油田和普查大队的实验室也取得了一定的研究成果。

由于大庆等大型油田的相继发现与开发，我国在陆相生油理论方面做出了极其重大的贡献。围绕陆相生油理论，中国科学院兰州地质研究所与有关单位协作，开展了我国某

些浅水湖泊现代沉积物的有机地球化学研究，在总结大量资料的基础上，于1979年出版了《青海湖综合考察报告》。该报告根据现代陆相湖泊沉积物中沥青的形成，论证了地质历史中陆相盆地的石油成因问题。北京石油科学研究院则在60年代初就采用了一些重要的有机地球化学新指标，如卟啉、氨基酸等。60年代末70年代初，中国科学院地球化学研究所筹建起我国第一个较完整的有机地球化学实验室，先后采用了气相色谱、红外光谱、顺磁共振谱、裂解色谱、色谱-质谱及高温高压模拟实验等技术，在引进和发展各项有机地球化学新指标，以及在石油演化、碳酸盐岩生油与吉林陨石有机质的研究等方面做了一定工作，并出版了我国第一本《有机地球化学》专著(1982)，对我国有机地球化学的发展起了一定的推动作用。

近20年来，我国有机地球化学研究及其在油气勘探中的应用取得了突飞猛进的发展，成立了全国性的专业组织，召开了6届全国性有机地球化学学术会议(1982，1984，1986，1989，1992，1996)，1987年在广州召开了全国青年有机地球化学家学术讨论会，1988年在北京召开了第二届亚非石油地球化学及勘探会议，还组织了其他有关的专业性会议，出版了或正在出版一系列高水平的有机地球化学和石油地球化学专著、论文集、年报等，在国内外刊物上发表了大量研究成果。这些成果在我国石油勘探与评价中发挥了明显的效益。一些重要领域如陆相生油理论、分子有机地球化学等方面的研究与应用水平，已进入国际先进行列。

第二节 分子有机地球化学

分子有机地球化学是有机地球化学的一个重要分支领域。近年来，由于色谱-质谱技术的不断更新，分子有机地球化学，即生物标志物研究取得了重大进展。我国分子有机地球化学研究，特别是陆相沉积物的生物标志物的研究在最近一些年内也取得了长足进展，例如生物标志物应用于未成熟原油的研究，陆相沉积环境的判识和新生物标志物的研究等。

我国在现代分子有机地球化学研究上起步较晚。70年代末，中国科学院地球化学研究所、北京石油化工研究院分别采用国产色谱-质谱仪和进口色谱-质谱-电子计算机，开展了生物标志物的初步研究工作。80年代初，石油部、地质矿产部和中国科学院的许多有机地球化学实验室都引进了 C-GC-MS 以及 C-GC-MS-MS 仪器，从而使我国分子有机地球化学研究呈现出可喜的局面，在短短七八年内从无到有，发展成为我国有机地球化学的一个极其活跃的分支领域。不仅在新的生物标志物(如各种陆源萜类烃、含硫化合物)的检出、生物标志物的定性与定量技术等基础研究方面，而且在应用生物标志物进行陆相油气勘探评价方面，积累了大量资料，取得了长足的进展。1986年，中国科学院有机地球化学开放研究实验室在贵阳召开的生物标志物与干酪根进展学术会议上，著名生物标志物专家 P. Schenck 教授、B. R. T. Simoneit 教授和 J. Connan 博士等都对我国生物标志物研究方面取得的进展，给予了高度的评价。

汪燮卿等(1980)[57]和曾宪章等(1981)[64]在我国率先采用 C-GC-MS 仪研究了华北油田陆相生油岩和原油中的甾烷、萜烷。1982年，史继扬等[52]应用生物标志化合物探讨了沾化凹陷生油岩与原油的成熟度，原油对比与油源对比等问题。汪本善等 (1975)[56]则应

用正烷烃较早研究了原油运移机理。

80年代以来，生物标志化合物的研究及其在油气勘探中的应用得到广泛发展。生物标志物被应用于探讨有机质类型和有机相、成熟度以及原油对比和油源对比。华北油田勘探开发研究院、新疆石油管理局勘探开发研究院以及北京石油勘探开发科学研究院等，在这方面做了大量工作。

对我国不同类型生油岩和原油中生物标志化合物的组成也有较多研究，如探讨了生物标志化合物组成与沉积相、生物输入源等的关系（尚慧芸、姜乃煌，1983[47]；Fan Pu，1985[87]；李任伟等，1988[illegible]；Wang Tieguan，1988[157]；傅家谟、盛国英，1989[14]）。近年来我国已出版了有关生物标志化合物的专著：《中国陆相原油和生油岩中的生物标志化合物》（曾宪章等）；《生物标志物地球化学研究》（王铁冠等，1990）；《生物标志物质量色谱图集》（王培荣，1993）。

新生物标志化合物的研究从一个重要侧面反映了某一国家或实验室在分子有机地球化学研究领域的实力和水平，因而也是检验分子有机地球化学进展的重要标志。新生物标志物研究包含了多方面的工作，如新化合物的发现和确认，以及生物标志物的异常丰度与分布，特征的产出与成因类型以及演化新途径、新模式。盛国英等（1991）[48]曾简要介绍了我国陆相沉积物生物标志物研究的某些进展。我国在新生物标志物研究方面做了大量工作，并取得了较好成绩，但由于在新生物标志物标样合成技术方面十分落后，致使某些新化合物发现后因很难确认而得不到国际同行的肯定。如膏盐相高硫沉积物的和原油在我国江汉盆地十分发育，虽然我们与国际上几个权威实验室几乎同时开展含硫化合物的研究，发现了许多新化合物，但因无标样确认而使成果无法在国际刊物上及时刊登。

我国新生物标志物研究的进展主要表现在陆相沉积物和原油中已检测出一系列的新生物标志化合物，包括国际上首次报道的新化合物、新标志化合物的同系物、未知化合物和在国内首次报道的新化合物以及这些化合物的成因演化和标志意义研究。

在我国丰富的陆相生油岩和原油中发现和检出了许多新生物标志化合物，取得了丰富多彩的成果。例如碳酸盐岩和陆相生油岩中红色素的发现（盛国英、傅家谟，1984），茂名油页岩中丛粒藻类烃标志化合物的研究（傅家谟等，1985）[7]，准噶尔盆地原油中降解甾烷的发现（蒋助生，1986）[30]，盐湖相生油岩和原油中有机含硫化合物和脱羟基维生素E等化合物的检出（盛国英等，1986，1987）[41-46]等。此外，在陆源高等植物输入的标志化合物研究方面也显示出特色，如奥利烷、芒柄花根烷、γ-羽扇烷、螺旋甾烷等五环三萜类化合物的研究（曾宪章等，1981[64]；姜乃煌等，1984[28]）。

一、类异戊二烯烷烃化合物

1. 丛粒藻烯和丛粒藻烷

Moldowan 和 Seifert（1980）[119]首次在原油中发现了 C_{34}丛粒藻烷后，Metzger 和 Casadevall（1983）[117]、Metzger（1985）[116]进一步用合成标样研究了丛粒藻和丛粒藻烷的结构。1983年以来，我们在茂名油页岩中发现了含量很高的丛粒藻烯和丛粒藻烷同系物（图9.1）（傅家谟等，1985[7]；Brassell et al.，1988[77]）。由图可见，C_{33}丛粒藻烷成为该 RIC 图上突出的主峰，同时还鉴定出了 C_{30}、C_{31}和 C_{34}丛粒藻烷。Moldowan 和 Seifert（1980）[19]

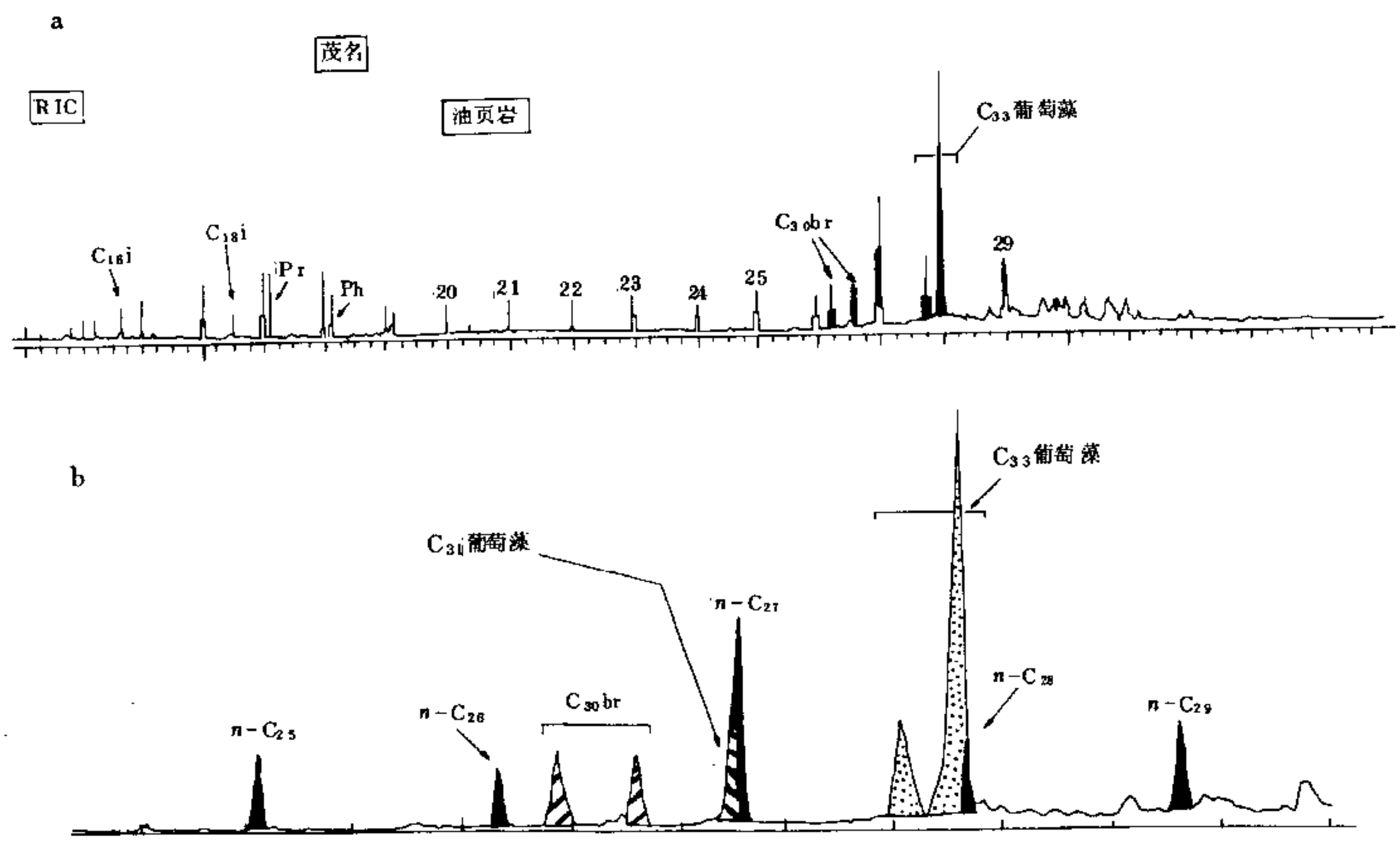


图9.1 茂名油页岩烷烃的色谱质谱总离子流图

a 总离子流图；b nC_{25}-nC_{29}离子流图

认为丛粒藻烷来源于古代淡水-半咸水沉积有机质，其前身物是淡水湖中与丛粒藻繁殖有关的丛粒藻烯。茂名油页岩中丛粒藻烷化合物以及一些未知结构的支链化合物的研究，近期又有新的进展，其结构及成因研究正在进行中(英国布里斯托大学有机地球化学实验室；R. E. Summons，私人讨论)。

2. 2，6，10-三甲基-7-(3-甲基丁基)-十二烷

2，6，10-三甲基-7-(3-甲基丁基)-十二烷简称GX，这是一种比较罕见的无环类异戊二烯结构烷烃。最早发现GX的是Gearing等(1976)[96]，他在墨西哥海湾沉积物中鉴定出这一化合物，Yon等(1982)[162]又在罗斯帕印特(Rozel Point)高硫原油中检出C_{20}GX，并用合成标样确认了其结构。我国江汉盆地典型高硫原油和生油岩中未发现此化合物，而我

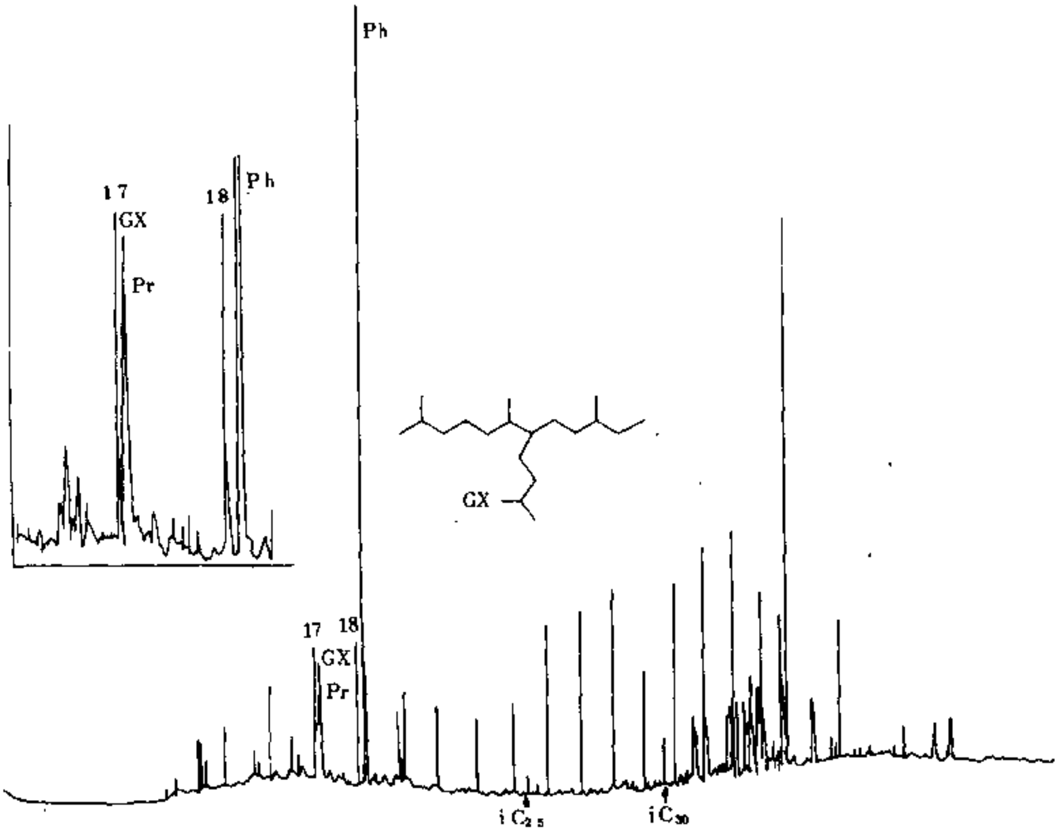


图9.2 朱家庄硫磺沥青烷烃中的GX

们在山东朱家庄硫矿共生的硫磺沥青中检出了C_{20}GX(图9.2)，同时在茂名油页岩中也检出了C_{30}GX(傅家谟、盛国英，1987[13]；Brassell et al.，1988[77])。研究表明，朱家庄硫磺沥青成因于高硫盐湖环境，茂名油页岩则属于半咸或微咸水环境。GX化合物在上述样品中的检出可以推测GX的前身物——一种绿藻(*Enterromorpha prolifera*)在所研究样品的

古沉积环境中较为发育(Rowland et al,1985)[135]。

3. β-胡萝卜烷及未知化合物

我国克拉玛依油田原油和生油岩中富含β-胡萝卜烷(蒋助生,1983[29];Jiang Zhusheng et al.,1990[136];盛国英等,1986[50];Fu Jiamo,Sheng Guoying,1989[89])。高含量的β-胡萝卜烷几乎成为指示克拉玛依油田有机质的重要标志之一。许家友等(1991)[62]在泌阳盆地微咸水白云质泥岩中检测出含量较高的β-胡萝卜烷,同时又发现了一个具有基峰为m/z123,分子峰为M^+556的新化合物(图9.3),根据该化合物的质谱图解释,有可能为β-胡萝卜烷一端基环上具有一个双键结构的化合物。

二、甾　烷

1. 羊毛甾烷

我国学者(Chen J. H. et al.,1989[81];张丽洁等,1990[65];陈军红等,1990[11])报道了在泌阳凹陷第三系核桃园组白云质泥岩和原油中发现的一系列新化合物——羊毛甾烷。Chen J. H. et al.,(1989)[81]用合成标样共注证实这类化合物分子的A环4位碳上具有两个甲基,亦即具有萜烷结构特征,故亦称为四环三萜类化合物。羊毛甾烷可能来自羊毛甾醇,即可能直接来源于真菌、动物、海绵以及植物等生物体,也可能来自成岩过程中角鲨烯环化形成甾醇的中间产物(Chen J. H. et al.,1989),其可能的演化模式如图9.3。C_{30}-C_{32}羊毛甾烷在地质体中的检出在国际上尚属首次报道。最近,与羊毛甾烷同时检出的另一系化合物A′、B′、C′三个化合物的结构正在研究中(陈军红等,1990[11],图9.4)。

2. 检出于茂名油页岩中的一种可能为甲基重排甾烯的系列化合物

许家友等(未刊资料)近期在茂名油页岩未成熟样品中检出一种具有m/z271甾烷类化合物,经与文献资料对比表明,这类化合物与Peakman和Maxwell(1988)在德国油页岩中发现的化合物相同,即4-甲基-10α重排甾烯。4-甲基重排甾烯在成熟度极低(R^o<0.4%)的茂名油页岩中检出,推测这种4-甲基-10α重排甾烯是早期成岩作用阶段的演化产物。

三、萜类化合物

1. 二环倍半萜类——α雪松烯和花侧柏烯的发现及其结构确认

最近黄永松等(1991[26];Huang Yongsong et al.,1992[104])在大民屯高蜡原油及生油岩烷烃馏分中发现了α-雪松烯和花侧柏烯,其中α-雪松烯的结构鉴定是通过自己合成标样共注完成的(图9.5)。α-雪松烯和花侧柏烯是裸子植物门松柏目柏科针叶植物精油,也是两个杉科属针叶植物精油中的特征组成,因而为大民屯高蜡原油的成因找到了重要输入母源,并为该地区油/油和油/源对比找到了重要的特征性标志化合物。另外,α-雪松烯标样合成的成功也为我国独立进行新生物标志化合物的确认迈出了关键性的一步。

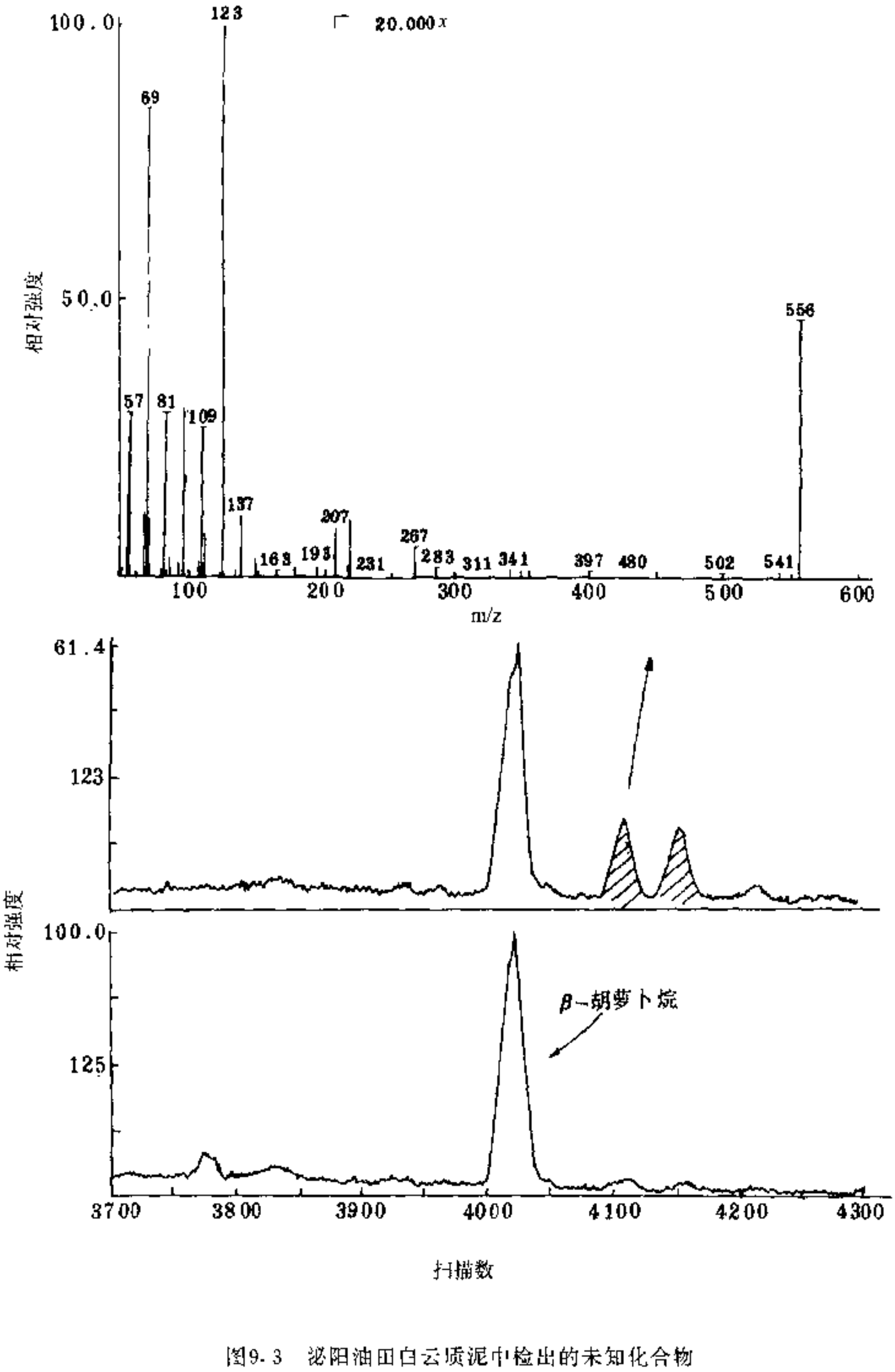


图9.3 泌阳油田白云质泥中检出的未知化合物

(据许家友等,1991)[62]

2. 具扁枝烯和贝壳杉烯骨架的四环二萜类

Noble 等(1985a;1985b;1986)[121,123,122]首先在澳大利亚吉普斯兰德盆地褐煤中发现了四环二萜烷,这是一类具有扁枝烯和贝壳杉烯骨架的化合物,且被公认为来自裸子植物

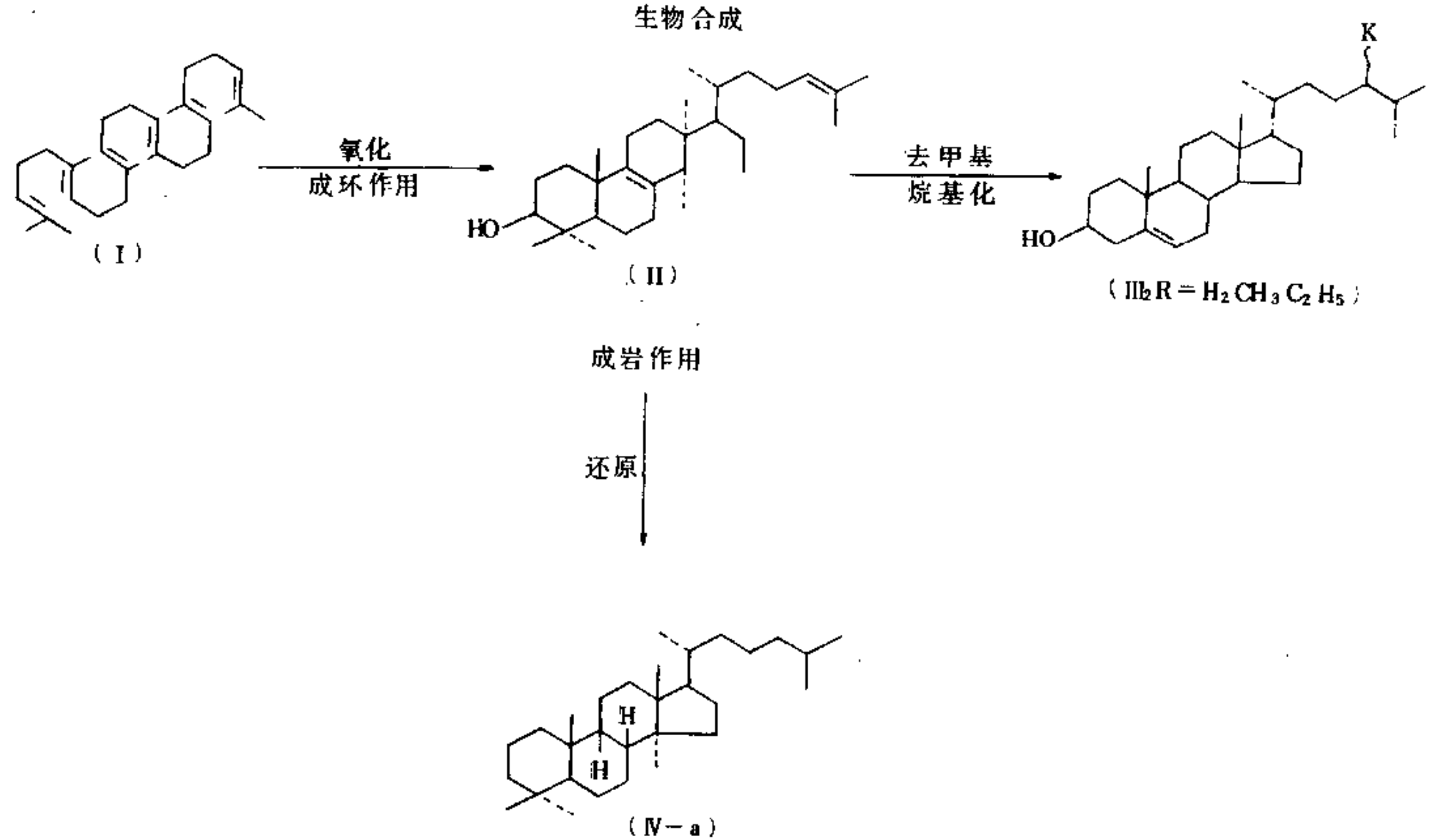


图9.4 羊毛甾烷形成的可能途径

(据 Chen J. H. et al., 1989)

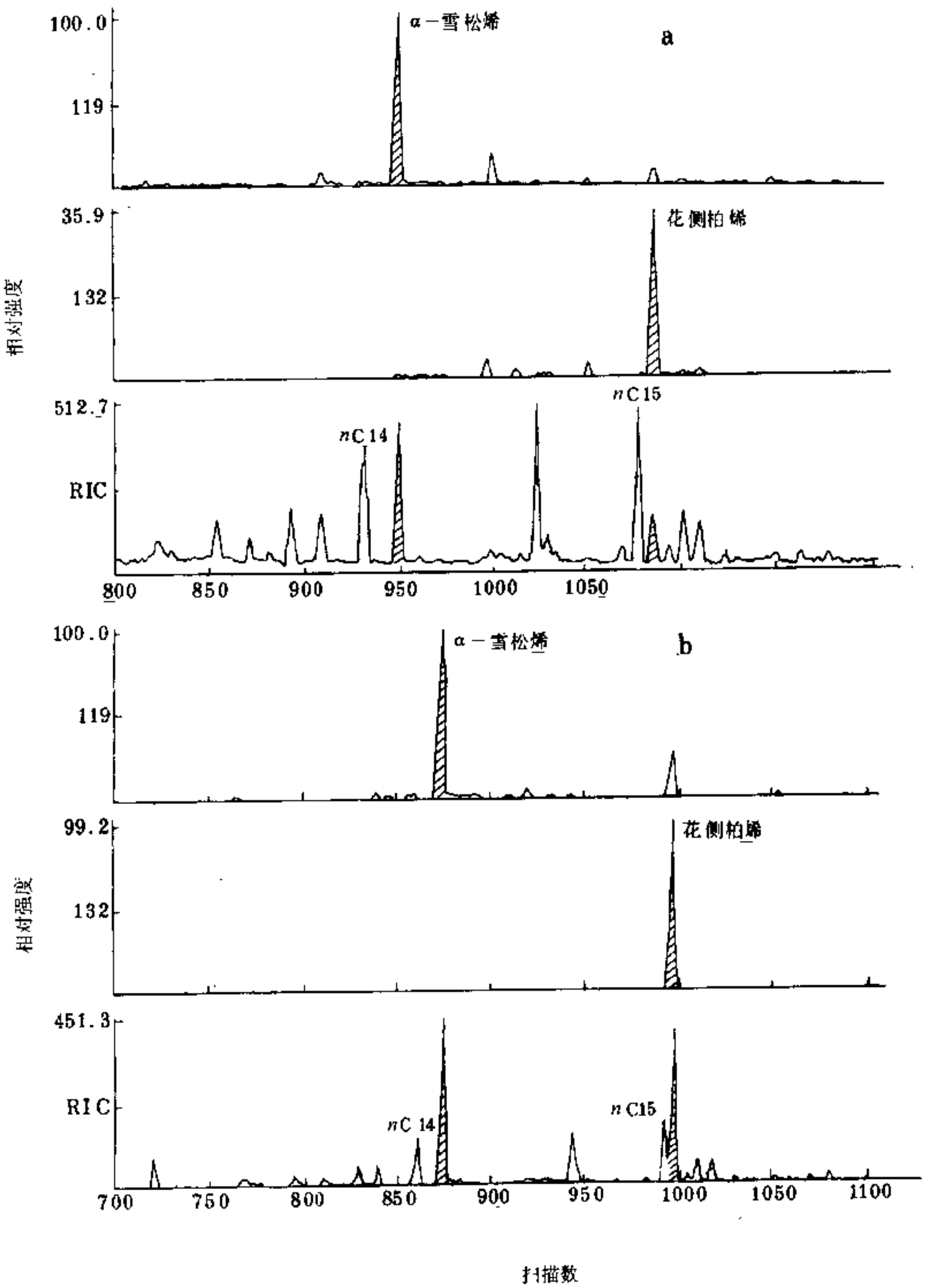


图9.5　大民屯凹陷胜127生油岩样α-雪松烯标样共注前后的GC-MS图

（黄永松等，1991）[26]

a 共注前；b 共注后

针叶树的花粉和树脂。笔者在云南禄劝地区的泥盆系角质残煤中鉴定出了上述化合物(盛国英等,1991[47];Sheng Cuoying et al.,1991[112])。研究表明，禄劝泥盆系角质残殖煤烷烃的主要组分是四环二萜烷，且特别富含这类化合物(盛国英等,1991[47])。还发现了一系列长侧链（链长 R 为 CH_3-$C_{17}H_{35}$）的四环二萜烷，其分子量分布在 $C_{22}H_{38}$-$C_{33}H_{70}$范围内(图9.6)。在芳烃馏分中鉴定出了单芳构化的四环二萜烷。应该指出的是，我国泥盆纪时代植物志表明①，当时尚未出现裸子植物，而发育的是工蕨类植物，这就为扁枝烯和贝壳杉烯骨架的四环二萜烷前身物提出了其他生物输入源的可能性。程顶胜和韩德馨等发现(私人通讯)四川、安徽等地的泥盆系煤的烷烃生物标志物特征与禄劝煤完全相似，即都富含四环二萜烷。四环二萜烷赋存于我国泥盆系煤的事实，至少可以证实该类化合物的原始母质不仅限于裸子植物，工蕨类植物或细菌亦可能是其重要的母源。另一重要地球化学意义是具有扁枝烯和贝壳杉烯骨架的四环二萜烷是我国泥盆纪煤的时代特征标志物。

3. 单芳五环三萜烷

继云南泥炭藓煤中发现的新生物标志化合物(傅家谟等,1987[16];Fu Jiamo et al.,1987,1988[91,92])后，近期又在此样品中鉴定出 A 环芳构化的奥利-12-烯、A 环芳构化的乌散-12-烯和 A 环芳构化的羽扇烷等新化合物(盛国英等,1992)。有趣的是在泥炭藓煤烷烃馏分中未检出乌散烯或乌散烷和羽扇烷类化合物。作者认为，A 环芳构化五环三萜烷在成熟度很低（R<0.5%）的泥岩炭煤中的检出，表明这些化合物是早期成岩阶段，高等植物组分的氧化芳构化产物。

四、新的卟啉类化合物

徐芬芳等(1985)[60]曾报道在膏盐环境原油中鉴定出一种新的脱氧叶红初卟啉 C_{32}DPEP，这是一种具有一个六元环结构的 DPEP 型卟啉化合物，后经标样证实为七元环化合物(Prowse et al.，1987)。彭平安等(1991；Peng Ping'an et al.，1992b)[40,127]在膏盐环境高硫生油岩中发现了一种金属卟啉新化合物，UV-Vis 光谱鉴定表明，此化合物具有金属卟啉所具有的索莱特峰及镍卟啉特征的吸收峰，其分子量为 M+648。彭平安等(1991)[40]还在膏盐相生油岩脱金属卟啉化合物中发现了四个未知化合物，经过已知标样共注，HPLC 鉴定以及硅醚烷衍生物 GC/MS 鉴定确认，肯定这四个化合物为国际上尚未报道的新化合物。初步鉴定认为这些化合物属于 A-2系列的自由基卟啉。研究已经证明，上述金属卟啉和自由基卟啉新化合物只检出于膏盐环境沉积物，而且是在未成熟沉积有机质中，并已成功地应用于判识有机质的古环境(图9.7；Peng Ping'an et al.，1992a；1992b)[126,127]。

五、有机含硫化合物

1983年傅家谟等(未刊资料)在布里斯托大学工作时曾在江汉盆地膏盐相未成熟原油

① 杨关秀，古植物图册，1985，p.135—227。

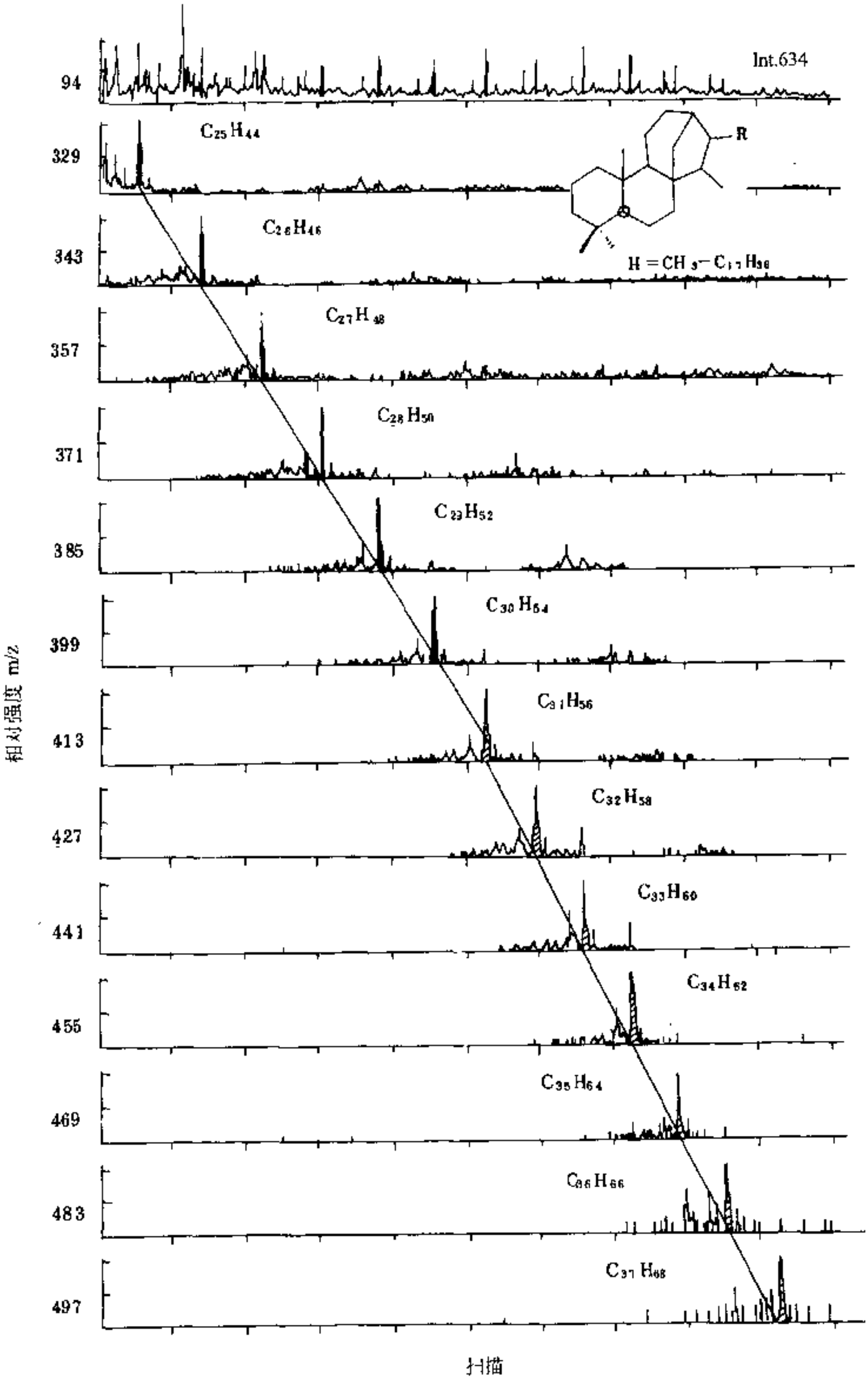


图9.6 禄劝泥盆系煤中的长侧链四环二萜烷

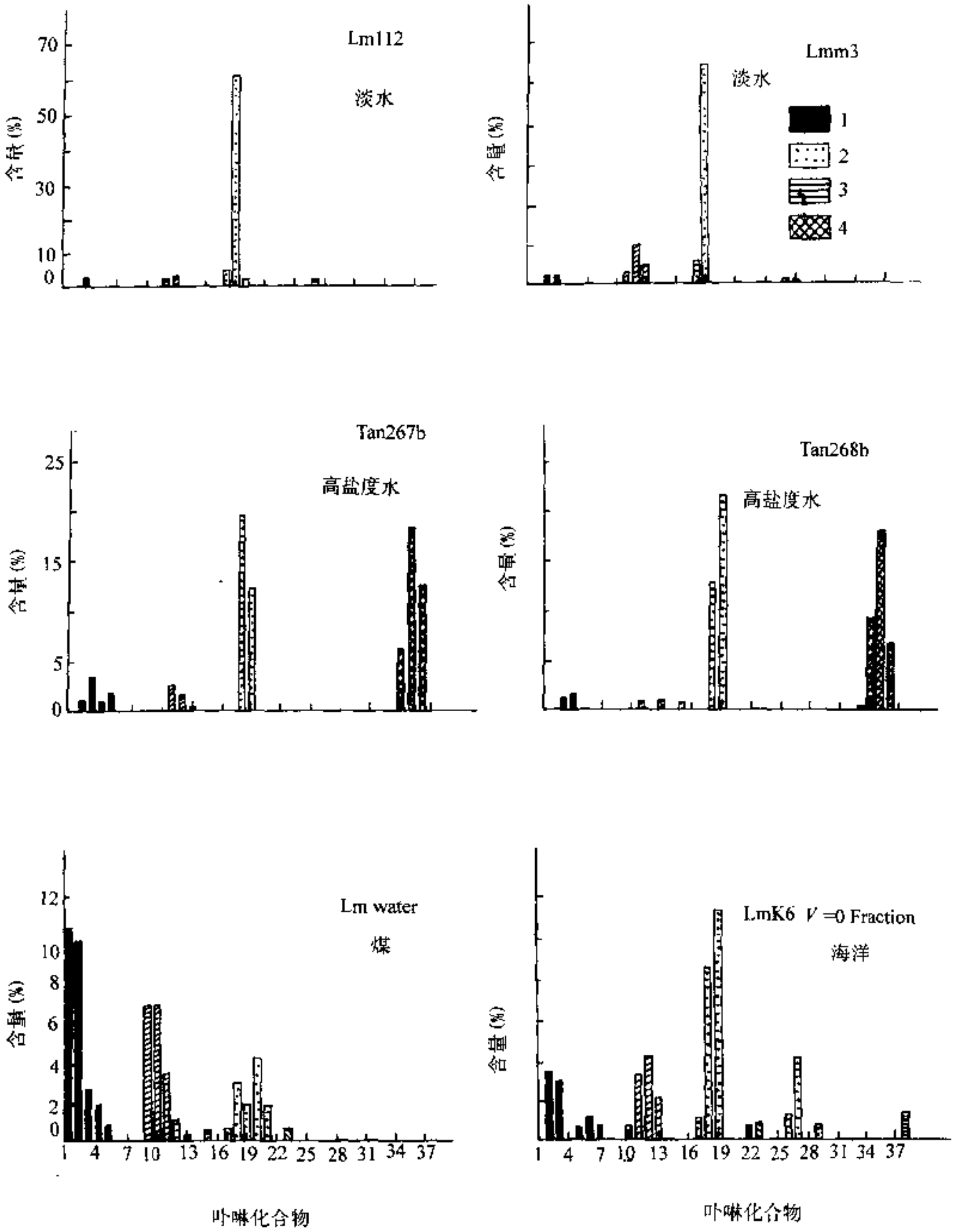


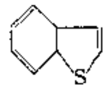
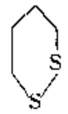
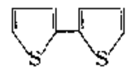
图9.7 卟啉化合物分布特征与古沉积环境

(据彭平安等，1991)[40]

注：37种卟啉化合物的结构见附图

表9.1 80年代鉴定的有机含硫化合物*

（据J.S. Sinninghe Damste and J.W. deLeeww,1990）

官能团 / 碳骨架							
1. 直链	5～40(20,21,29,30,35,36,39,40,41)	4～40(5,20,21,27～31,33,35,36,39,41)	4～40(1,5,6,9,10,13,20,28,31,33,36,37,39,40)	8～33(20,25,35,36,40)	15～24(11,12)	20(29)	
2. 类异戊二烯		15,18～23(9,27,32,33,35,40,41)	15～40(1,3,7～10,13,15,22,24,26,28,31～37,41)	20,25～26(32,35,40)	20(11,12)	15,18～23(29,32,25)	20(9,11,12)
3. 高支链类异戊二烯		25,20(9,14)	20,25(7,9,13,14,34,39)	25(14)		20(29)	
4. 长链植烷			24～28(22,24)				
5. 中位链甲基烷烃			17～19(39,40)				
6. 中位链二甲基烷烃			44～48(13,23)				
7. 甾烷	27～30(29)	27～30(7,9,29,35,40)	27～30(29,30,35)		27～30(29)	28～29(29)	
8. 单环萜类	11～27(16～19)						
9. 双环萜类	17～31(18)						
10. 三环萜类	21～40(16～19)						
11. 藿烷类	30～35(4,29)	30～36(4,29,40)	35～36(9,13,28,40,42)				

* 表中数字表示化合物碳数，括号内数字为参考文献号：(1) Brassell et al., 1986; (2) Brassell et al., 1990; (3) Cranwell et al., 1988; (4) Cyr et al., 1986; (5) Douglas et al., 1990b; (6) Douglas et al., 1990a; (7) Eglinton 1988; (8) ten Haven et al., 1988; (9) ten Haven et al., 1990; (10) Kenig and Huc, 1990; (11) Kohnen et al., 1989; (12) Kohner et al., 1990b; (13) Kohner et al., 1990c; (14) Kohnen et al., 1990d; (15) de Leeuw and Sinninghe Damste, 1990; (16) Payzant et al., 1983; (17) Payzant et al., 1985; (18) Payzant et al., 1986; (19) Payzant et al., 1988a; (20) Payzant et al., 1988b; (21) Payzant et al., 1989; (22) Peakman et al., 1989a; (23) Kohnen et al., 1990a; (24) Peakman et al., 1989b; (25) Perakis, 1986; (26) Rullkotter et al., 1988; (27) Rullkotter and Orr, 1990; (28) Rullkotter et al., 1990; (29) Schmid, 1986; (30) Schmid et al., 1987; (31) Sheng et al., 1987; (32) Sinninghe Damste et al., 1987b; (33) Sinninghe Damste et al., 1986; (34) Sinninghe Damste et al., 1987a; (35) Sinninghe Damste et al., 1987b; (36) Sinninghe Damste et al., 1988a; (37) Sinninghe Damste et al., 1989a; (38) Sinninghe Damste et al., 1989b; (39) Sinninghe Damste et al., 1989c; (40) Sinninghe Damste et al., 1989d; (41) Sinninghe Damste et al., 1990a; (42) Valisolalao et al., 1984.

中检测出m/z125基峰的未知有机含硫化合物，但未能确认其结构，当时国际上尚未见有

报道。1985年盛国英等在布里斯托大学有机地球化学实验室同时发现此类化合物(表9.1)。但化合物的确认仍需依赖国外文献资料。1985年以来，笔者在膏盐沉积相高硫原油及浅层高硫生油岩中陆续结鉴定出的有机含硫化合物主要包括：长链烷基噻吩、长链烷基四氢化噻吩类化合物（盛国英等，1986[11]，1987[45]；Sheng Guoying et al.，1987[143]），并发现烷基噻吩类化合物具有 iC20优势和偶碳优势分布特征。在朱家庄硫磺共生沥青中检定出含硫藿烷(傅家谟，盛国英，1987)[13]。以后又鉴定出双噻吩、三噻吩、硫代环已烷，含硫甾烷等指示膏盐沉积环境高硫未成熟有机质的含硫化合物，探讨了他们的地球化学意义，并成功地应用于判识有机质的沉积古环境（盛国英等，1986，1987，1990[44,45,49]；Fu Jiamo & Sheng Guoying et al.，1991[94]）。

六、异常生物标志化合物

在研究鉴定我国地质体中新生物标志化合物的同时，还揭示了一些异常生物标志化合物组合或分布的特殊现象，这对于深入发展分子有机地球化学，探讨生物标志物的成因演化和标志意义提出了新挑战。

1. 完整系列的25-降藿烷

陈义贤、黄永松(1988)[4]在辽河油田西部凹陷重油中鉴定出完整系列的25-降藿烷，有意思的是样品中几乎不存在m/z191藿烷系列化合物，而25-降藿烷含量很高，其特征碎片 m/z177质量色谱图与烷烃 RIC 图相似。此外，还检测出六升藿烷的降解产物即 C_{35}25-降藿烷。根据25-降藿烷的碳数分布可判识原油的生物降解程度。

2. 异常的五环三萜烷分布

(1) 特别富含 γ-蜡烷

史继扬等(1982)[52]首先在我国胜利油田第三系原油中鉴定出了 γ-蜡烷。研究已经表明，特别富含 γ-蜡烷的沉积物主要是盐湖沉积物和半咸水沉积物。傅家谟等（1985)[17]首先在膏盐相原油中发现了高丰度 γ-蜡烷，γ-蜡烷几乎成为 m/z191质量色谱图上的主峰，γ-蜡烷指数（γ/C_{30}αβ 藿烷）接近于1或大于1（1.55－2.65）(Fu Jiamo et al.，1990[95]；傅家谟等，1991[15])。

(2) 特别富含甾烷的膏盐生油岩

不同沉积环境生油岩藿/甾比研究表明，膏盐沉积环境的比值最低，一般均小于1，而淡水及微咸水环境均大于1，最高者可达29.38（Fu Jiamo et al.，1990；傅家谟等，1991)。在冀中坳陷晋县赵兰庄鉴定出特别富含甾烷的盐湖生油岩，样品具有极低的藿/甾比（0.02)，烷烃中 C 27甾烷成为RIC 图上的次主峰，芳烃馏份中则主要是单芳甾烷。单芳甾烷特征碎片 m/z253质量色谱图与芳烃 RIC 图相似。

除上述几例异常生物标志化合物组合外，还在膏盐相中检测出含量较高的脱羟基维生素 E(盛国英等，1987)[46]，烷基苯系列化合物(彭平安等，1989)[39]，烷基噻吩类化合物(盛国英等，1986)[44]等异常分布。关于这种异常的生物标志物分布，其成因机理如何仍是值得进一步深入探讨的。

第三节　石油有机地球化学

一、我国陆相石油地球化学研究

随着我国陆相原油的勘探与开发，陆相生油理论研究中广泛采用了有机地球化学的现代理论与先进方法，开展了大量实验研究与理论研究工作。

1. 现代陆相沉积物的有机地球化学对比研究

有机地球化学工作者将今论古、开展了我国一些大型现代湖泊(如青海湖，云南断陷湖)沉积物的有机地球化学研究。《青海湖综合考察报告》(1979)早已出版，贝丰等有关云南断陷湖现代沉积物有机地球化学研究的成果也在出版中。

2. 陆相生油岩成烃机理的研究

针对我国陆相沉积盆地不同的生油岩类型，开展了大量实验模拟研究，模拟陆相生油岩的成烃机理、有机质的热演化及成烃机理、以及石油的原生运移机理。在我国较早进行热模拟研究的有中国科学院地球化学研究所、四川石油管理局王涵云和杨天宇、胜利油田地质科学研究院王新州等。杨文宽、邬立言等则在应用数学和热解法模拟干酪根成烃方面做出了可喜的研究成果。

3. 含油盆地生油岩综合评价

近十多年来，我国各油田采用有机地球化学现代理论与方法，对陆相盆地生油岩有机质的类型与热演化进行了广泛的综合研究，并成功地应用于指导油气勘探。率先开展研究并取得显著成绩的有胜利油田地质科学研究院(周光甲，洪志华等)、华北油田石油勘探开发研究院(梁狄刚等)、大庆油田石油勘探开发研究院(杨万里，李永康，高端祺等)以及新疆石油等管理局勘探开发研究院(杨斌，范光华等)。

4. 未成熟原油和膏盐相生油理论的研究

多年来在我国一些陆相沉积岩中相继发现了低成熟和未成熟原油，并开展了相应的研究，例如济阳坳陷低成熟原油的研究(史继扬等，1982[52]；周光甲，1988)，以及潜江凹陷膏盐相未成熟原油的研究(傅家谟等，1985[17]；江继纲等，1988[27])。

在陆相生油研究方面，还发表了一系列重要专著。继中国科学院兰州地质研究所在60年代出版了第一本陆相生油专著之后，80年代以来又陆续出版了几本陆相生油理论方面的重要专著，对我国陆相生油理论进行了全面总结，例如《中国陆相油气生成》(石油勘探开发科学研究院地质研究所，1982)，《陆相有机质演化和成烃机理》(黄第藩等，1984)，《松辽盆地陆相油气生成运移和聚集》(杨万里等，1985)，《油气地球化学》(王启军，陈建瑜，1988)。

二、我国海相石油地球化学研究

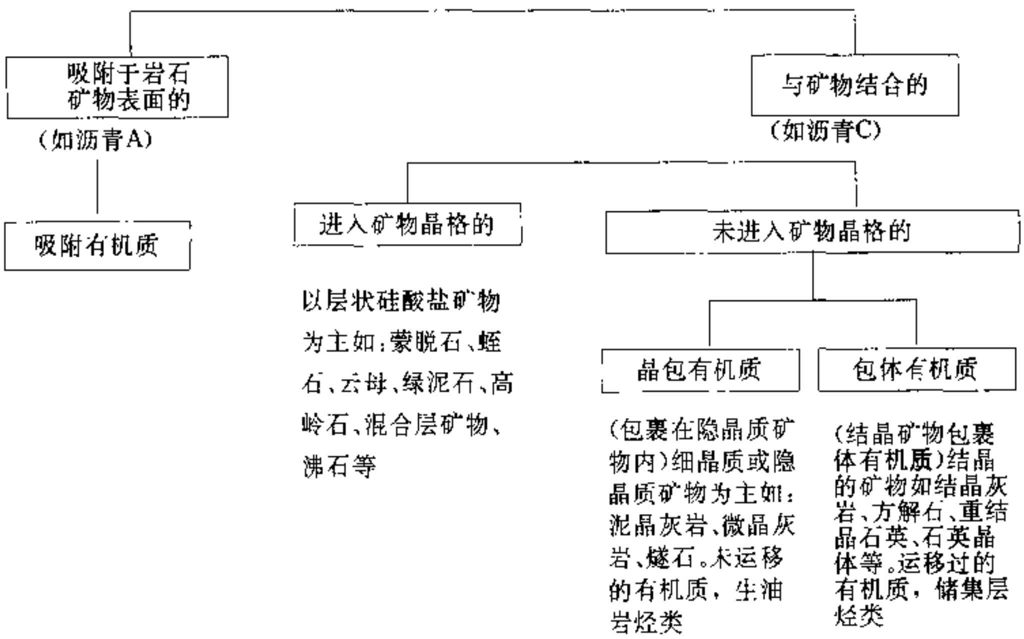
碳酸盐岩在我国分布十分广泛，尤其是东部地区，大面积分布的海相新元古代至三叠纪碳酸盐岩地层的累计厚度超过10km。此外，我国西部新疆地区寒武系-二叠系和第三系海相层系中也含有碳酸盐岩。在这些以碳酸盐岩为主的海相沉积盆地内，不仅广泛产出油、气苗，而且已发现许多属于原生成因的工业油、气藏。针对这套海相碳酸盐岩地层，尤其是南方碳酸盐岩地层具有有机质含量低、热演化程度高的特征，从60年代末开始，四川石油管理局、地质矿产部石油地质综合大队（杨学权，陈丕济等）、中国科学院地球化学研究所以及以后的地质矿产部石油地质中心实验室（张义纲等），首先采用有机地球化学的先进方法，广泛深入地研究了碳酸盐岩生油与碳酸盐岩地层生油评价等有关问题。

1. 碳酸盐岩生油潜力

人们普遍认为碳酸盐岩可以生油，但是否能形成工业油气藏，则有着不同的认识。1980年底于美国休斯敦召开的碳酸盐岩地球化学与生油潜力会议着重讨论了这一问题，会上列举了一些确属来源于碳酸盐岩生油层的工业油气藏。我国也有这种典型例子，如川南二叠系天然气藏。川南产出大量天然气和少量原油、地质、地球化学资料证明，这些产层的天然气和少量原油可能直接来源于碳酸盐岩地层（黄籍中，张子枢，1982[25]；傅家谟，1989[9]，1984[8]；Fu Jiamo，1980[93]）。

2. 碳酸盐生油岩地球化学特征

表9.2 岩石中分散有机质存在的主要形式[8]



我国海相碳酸盐生油岩的主要特征是有机质丰度低而转化率高，分散有机质以三种不同形式存在（表9.2），有机质热演化程度普遍较高。

碳酸盐岩分散有机质的三种主要存在形式是吸附有机质，晶包有机质（周中毅，叶继荪等，1983）[68]和包裹体有机质。研究表明，吸附有机质和晶包有机质有可能在碳酸盐岩生油方面做出重要贡献，而包裹体有机质可能主要形成于油气运移（包括原生运移和次生运移）与聚集的过程中。

海相碳酸盐岩地层，尤其是南方新元古界-三叠系碳酸盐岩，有机质的热演化程度普遍偏高，多已处于油气演化的晚期阶段，接近或超过原油演化的下限。高演化阶段呈现之特殊现象有：热变固体沥青，与之共生的层控矿床，以及热降解轻质油。

3. 碳酸盐生油岩评价

从我国海相碳酸盐岩特点来看，碳酸盐岩生油岩评价的关键不在于有机质或干酪根类型，而在于有机质的丰度。因此，多年来许多研究者对碳酸盐岩有机质丰度低的原因进行了深入探讨，提出了有机质在早期成岩过程中丢失，在热演化过程中有损失等论点，并从而提出了我国碳酸盐岩生油岩评价的有机质丰度下限标准（陈丕济，1985[2]；郝石生，1984[23]）和沉积岩成岩作用阶段和沉积有机质演化的划分（表9.3；傅家谟、刘德汉，1982）[10]。我国学者在这方面的认识与国外地球化学家的研究结果基本上是一致的（Palacas，1984）[125]。

表9.3　沉积岩成岩作用阶段和沉积有机质演化阶段的划分

（傅家谟等，1983）

<table>
<tr><th colspan="3">沉积岩成岩作用阶段</th><th rowspan="2">有机质演化阶段</th><th colspan="3">煤变质作用阶段</th><th colspan="4">油气形成演化阶段</th><th rowspan="2">R^o（%）</th></tr>
<tr><th>原苏联学者</th><th>英美学者</th><th>叶连俊（1973）</th><th colspan="2">煤的变质阶段</th><th>煤成烃类</th><th>A. A. 卡尔茨夫等（1972）</th><th>普西 I（1972）</th><th colspan="2">作者（1975）</th></tr>
<tr><td rowspan="3">同生成岩</td><td rowspan="3">早期成岩</td><td>海解*</td><td rowspan="3">成岩</td><td colspan="2">泥煤</td><td rowspan="10"></td><td rowspan="3">准备阶段</td><td rowspan="3"></td><td rowspan="3">最初甲烷气阶段</td><td rowspan="3">生物成因气未成熟</td><td></td></tr>
<tr><td rowspan="2">早期成岩</td><td colspan="2">软褐煤</td><td>−0.3</td></tr>
<tr><td colspan="2">硬褐煤</td><td>−0.5</td></tr>
<tr><td rowspan="5">后生</td><td rowspan="6">晚期成岩</td><td rowspan="6">晚期成岩</td><td rowspan="7">后生</td><td rowspan="6">烟煤</td><td>长焰煤</td><td>主要阶段</td><td>液体窗</td><td>低成熟原油阶段</td><td rowspan="2">原油、原油与伴生湿气</td><td>−0.7</td></tr>
<tr><td>气煤</td><td rowspan="6">最终阶段</td><td rowspan="6"></td><td>高成熟原油阶段</td><td>−1.0</td></tr>
<tr><td>肥煤</td><td rowspan="5">最终甲烷气阶段</td><td rowspan="5">凝析油 原油裂解气与硬沥青</td><td>−1.5</td></tr>
<tr><td>焦煤</td><td>−2.0</td></tr>
<tr><td>瘦煤</td><td rowspan="3"></td></tr>
<tr><td>变生</td><td>贫煤</td></tr>
<tr><td colspan="3">变质岩的变质作用</td><td colspan="2">无烟煤</td></tr>
<tr><td></td><td></td><td>表生成岩</td><td></td><td colspan="3">次生氧化</td><td></td><td></td><td colspan="2">次生氧化</td><td></td></tr>
</table>

* 发生在海水覆盖之下为海解作用，陆地地表水覆盖之下称陆解作用，而在大气下称之风化作用。

4. 碳酸盐岩油气藏评价

由于海相碳酸盐岩有机质热演化程度高，不能采用常规的有机地球化学指标进行评价，因而提出了一些新的评价指标，如热变固体沥青(刘德汉等，1982)[35]，包裹体烃类(施继锡等，1987)[51]以及与有机质共生的层控矿床。涂光炽(1983，1984，1988)[53,55,54]曾对比研究了活泼元素成因与油气成因的相似性，指出某些层控矿床可以作为油气藏的评价标志。这方面的成果有麻江古油藏研究(韩世庆等，1982)[22]，丹寨汞金矿与麻江古油藏关系研究(陈庆年等，1987)[3]以及铜凤汞矿-古油藏的发现与研究(傅家谟、刘德汉，1983)[11]等。

5. 碳酸盐岩地层区域评价

在石油地球化学中，主要依据生油层的发育，展布与有机质的热演化等进行区域远景评价。根据我国南方海相碳酸盐岩地区热演化的大量研究资料，傅家谟、史继扬(1975，1977)[20,21]提出了油气演化的下限(表9.4)，并指出我国南方海相碳酸盐岩地区应以找

表9.4 石油生岩有机碳平均值*

岩石类型	极差	差	中	好
页岩、粉砂岩	<0.50	0.5~1.0	1.0~2.0	>2.0
碳酸岩	<0.20	0.2~0.3	0.3~0.6	>0.6

* 占岩石的百分数。

气为主，找油为辅。在某些热演化程度较低的碳酸盐岩地区或层系，则有可能找到原油，如江苏句容地区三叠系产出的烃质油(尚慧芸，徐伟民，1986)[42]等。采用有效的热变指标(如固体沥青的反射率，碳酸盐岩有机质的 Tmax 等)，可以分层系编制有机质的成熟度分区图或热演化分区图(刘宝泉，贾蓉芳等，1984)[32]。应用热演化分区图，就有可能预测目的地区或目的层系的主要远景是天然气还是石油。

最近，我国出版了有关海相碳酸盐岩石油地球化学的专著：《碳酸岩有机地球化学》(傅家谟等，1989)；《碳酸岩油气形成和分布》(郝石生，贾振远编著，1989)。

三、我国煤成烃地球化学研究

煤成烃是指煤系有机质(包括煤层有机质与煤系沉积岩分散有机质)在成煤过程或热演化过程中形成的碳氢化合物。这种碳氢化合物可以是气态的，也可以是液态的。

1. 煤成气地球化学

我国煤成气研究起步较晚。70年代末北京石油勘探开发科学研究院等率先开展煤成气专题研究，并提出煤系是我国天然气勘探的新领域(戴金星，1980)[5]。70年代至80年代初，研究了四川天然气田和文留煤成气藏等的同位素和稀有气体组成特征以及天然气的成因判识(徐永昌等，1979[61]；沈平等，1984[43]；朱家蔚等，1984[65])。

1983年，国家正式将“煤成气的开发研究”列入“六五”科技攻关重点项目，从而开

创了我国煤成气地质，地球化学系统研究新的重要时期。

在煤成气地球化学方面，北京石油勘探开发科学研究院（戴金星，戚厚发等）、中国科学院兰州地质研究所（徐永昌等）、中国科学院地球化学研究所（刘德汉，傅家谟等）、地质矿产部石油地质中心实验室（张义纲等）、石油地质综合大队（刘厚仁）、石油地质研究所（焦守诠等）、长庆油田勘探开发研究院（陈安定等）和煤炭科学研究院抚顺研究所等单位，做了大量实验研究工作，在煤成气勘探开发和理论研究方面都取得了重要进展。

在煤成气地球化学特征和判别指标研究方面，除发展了国外已有的如碳、氢同位素和汞的丰度等主要指标外，还提出了凝析油的同位素、甲烷系同位素、苯指数等11项指标，从不同的地球化学体系论述了油型气、煤成气的鉴别。

采用热模拟实验和矿井煤层甲烷实测等方法，系统地研究了煤系有机质的成气特征和产气率。在模拟实验方面，采用不同褐煤样、不同显微煤岩组分样品及特种煤样，系统研究了煤成气的产气率和产物的特征，取得了许多重要的新认识。

2. 煤成油地球化学

在我国陆相石油地球化学特别是原油生物标志物组成研究方面，发现某些原油含有丰富的陆源三萜烷。这表明陆源高等植物的母质输入占有重要比例，某些原油有可能为Ⅲ型干酪根生成（王忠然等，1983[59]；卢松年等，1987[36]；傅家谟等，1987[18]；梅博文，1986）。

近年来，地球化学研究所在开展煤成气地球化学研究的同时，重视了我国煤成油母质某些富氢特种煤，如同云南泥炭藓褐煤（傅家谟等，1987[16]；陆杰等，1987[37]，1988[38]）和富氢煤岩显微组分（傅家谟等，1987）[19]的热模拟成油，以及可溶有机质烷烃馏分与芳烃馏分的生物标志物组成特征等的研究。

煤成气开发攻关课题综合研究的成果已由石油部、地质矿产部等有关单位系统总结，即将公开出版。此外，中国科学院地球化学研究所还撰写了《煤成烃地球化学》专著[12]。黄第藩等（1992）编译出版了《煤成油地球化学新进展》。

近几年我国在煤成烃成因机理与模式等基础理论的研究方面，亦有重要进展。例如：

（1）煤岩显微组成与生烃潜力

傅家谟等（1990）[12]经过对我国各种富含某一煤岩显微组成的特种煤的成烃模拟实验研究结果，综合描述了成烃母质与煤成烃，包括与煤成气和煤成油的潜力，组成及类型的关系（图9.8）。由图9.8a可见，煤岩显微组分或煤成烃母质在相同成熟度时的H/C（原子比）是决定煤成气和煤成油潜力的基本因素，即壳质组的成油气潜力最大，镜质组次之，而惰质组最差。镜质组中的基质镜质体潜力较大，具有重要的成油、成气潜力。这一基本情况与油型气相似，即无论是生油岩或煤母质，类型愈好、愈富氢，则生成油与气的强度也就愈大（傅家谟等，1987）[18]。

应用荧光显微镜研究煤，发现了一些新的煤岩亚显微组分。这里值得提出的是沥青渗出体（Stach，1975）[150]。沥青渗出体是稳定组的一个新成员，是煤化过程中“沥青化作用”的产物，形成于一定的煤化阶段。这一组分在正常光下常被误认为是细胞空腔或裂缝空隙。渗出体可分为两类：一类从树脂体，角质体或荧光体中渗出，即在煤化过程中自稳

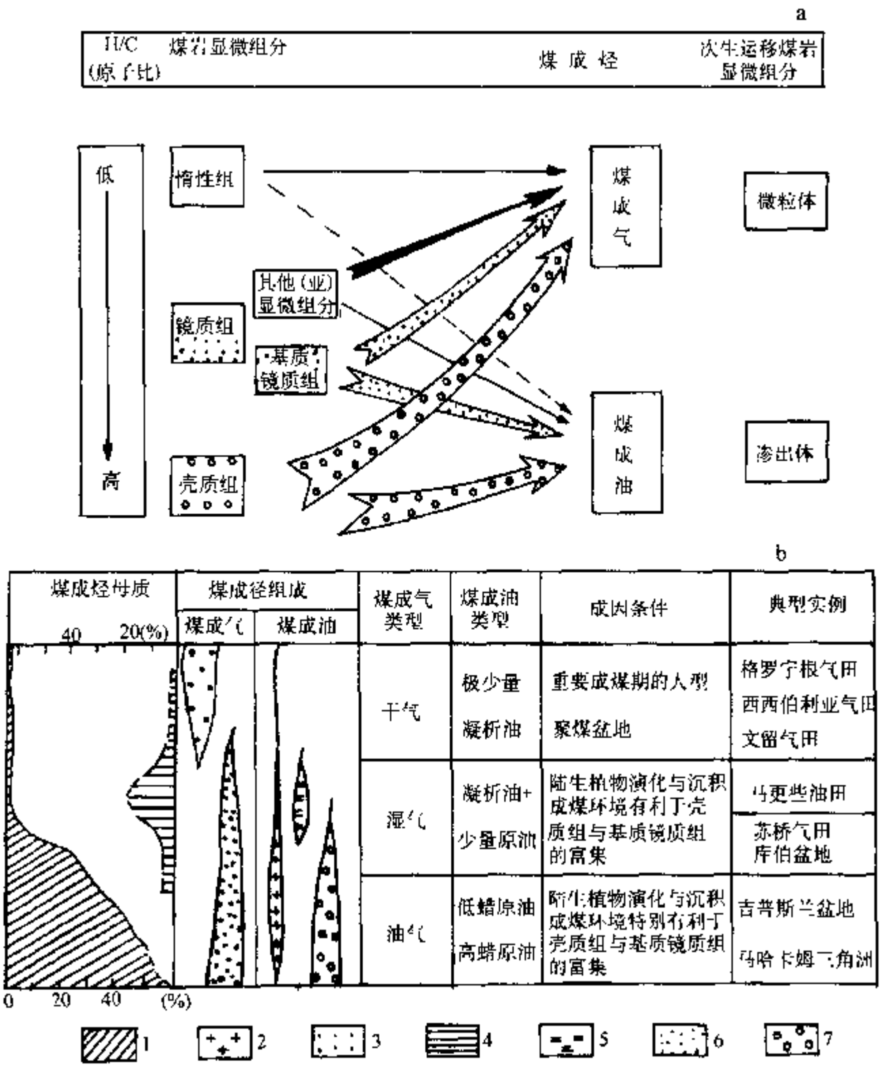


图9.8 煤成煤母质与煤成烃关系

a 煤岩显微组分与煤成烃强度，煤成烃运移；b 煤岩显微组分与煤成烃组分和类型（低至中等热演化程度）。1 壳质组+基质镜质组；2 石蜡基凝析油；3 干气；4 树脂体；5 环烷基凝析油；6 湿气；7 原油（含高蜡原油）

定组渗出，通常充填于微镜煤的微裂隙中；第二类充填在裂隙，孔隙和细胞空腔或裂缝空隙，可能来源于煤本身，也可以来源于周围的围岩，总之沥青渗出体是一种次生组分，很可能是煤成液态烃形成与运移的一项重要标志。

沥青渗出体等次生显微组分与生油层和储油层中的沥青相似，乃是油气生成，运移和聚集的直接标志。在《碳酸岩有机地球化学——在油气与层控矿床成因评价中的应用》（傅家谟，1989）[8]一书中有一章专门探讨固体沥青作为石油生成运移与聚集标志的重要意义。最近，研究挪威地区晚三叠世-早侏罗世含煤地层中烃类的生成与运移时，曾详细描述了沥青渗出体，认为它是烃类运移的残留物，即荧光移动相。

属于惰质组的微粒体是由粒径为0.5到1μm 或更小的小颗粒组成。微粒体因反射光的能力明显高于镜质组，而被划归丝质组。微粒体的前身为沥青质体，并常与孢子体等共

生。因此微粒体也是一种次生显微组分，是由稳定组衍生的，即是煤成油演化的阶段产物。

图9.8(b)说明了煤成烃母质与煤成气、煤成油组成、类型的关系。由图可见，当处于低至中等热演化阶段时，决定煤成烃组与类型的基本因素乃是煤中壳质组与基质镜质体的含量。这些显微组分对于湿气，特别是凝析油，低蜡油以至高蜡油的形成起了决定性的作用。需要指出的是，煤岩学与有机地球化学数据有时不完全吻合，例如印度尼西亚马哈卡姆三角洲煤成油母质的壳质组与基质镜质体的含量高达40%～60%。但是这一数字不是用煤岩学方法直接测出的，而是用地球化学方法间接推算出来的。决定不同类型油气煤盆形成的条件是不完全相同。大型和特大型气田形成的必要条件是成煤期与大型聚煤盆地的有效结合。西西伯利亚气田的分布集中于甲烷生成浓度大于2×10^{9}～$2.5\times10^{9}m^{3}/km^{2}$的地区，特大型气田则绝大部分集中于甲烷生成浓度大于$5.0\times10^{9}m^{3}/km^{2}$区域内。凝析油气田和高蜡油田的形成则要求沉积环境等条件有利于富氢组分的高度富集，以形成有效的烃源岩。通常认为，当富氢组低于3%～5%时，主要生成干气，这些组分达5%～30%左右时可形成湿气与凝析油，而当富氢组分高达30%～60%时，主要形成油气。目前认为环烷基凝析油和低蜡油的形成可能主要与树脂体组分有关。高蜡油的生成可能与壳质组中的角质体，孢子体和木栓质体等有关。泥炭藓褐煤也是一种很好的成油母质，可溶组分可高达总有机质的50%以上，并含大量饱和烃(含正烷烃)(陆杰等，1988)[38]。

(2)煤成烃模式和生油岩成烃模式的差异

傅家谟等(1992)汇集了煤成油的性质与类型，煤成油生油层及其形成条件以及煤成油母质的热演化特征等有关文献资料，编绘出煤成烃演化与石油演化对比示意图(图

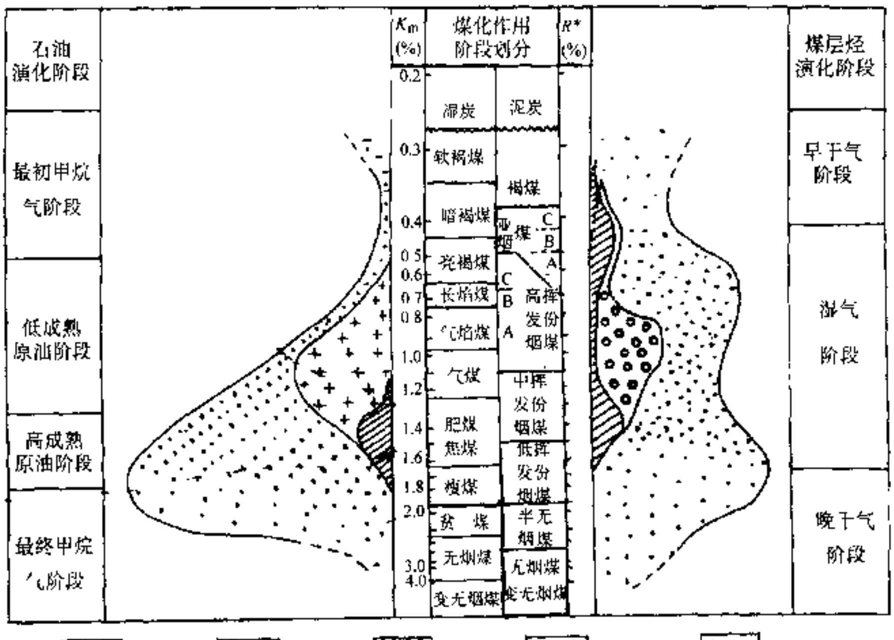


图9.9 煤成烃演化与石油演化对比示意图

1 干气；2 湿气；3 凝析油；4 原油；5 含高蜡原油

9.9)。由图可见，煤岩成烃的演化特征表现在：(1)煤成油范围较宽而复杂，R^o 低于0.5%～0.6%时存在未成熟油，例如生油岩通常只在热演化晚期阶段存在热降解凝析油，而煤的某些壳质组分，如树脂体形成的凝析油可以发生在 R^o 小于0.5%的未成熟阶段。壳质组形成高蜡油的门限一般虽晚于生油岩，即 R^o 等于0.7%。但是在 R^o 小于0.5%时，如泥炭藓褐煤等特种煤亦可成烃，如泥炭藓褐煤在 R^o 低于0.3%时已含有较多的褐煤蜡（陆杰等，1988)[138]；(2)煤成气范围亦较宽而不存在明显的成气高峰。生油岩早期阶段成油，气油比甚低，在热演经晚期阶段出现甲烷生成的高峰；而煤成气生成范围很宽，不仅无烟煤阶段有气，而且在早期阶段，即软褐煤阶段亦成气，并有可能与煤的生物成气阶段相衔接。

第四节　金属成矿有机地球化学

有机质在成矿元素的迁移和富集过程，特别是在金属沉积矿床的形成中起着重要的作用。因而沉积金属矿床有机地球化学研究长期以来受到矿床学家和有机地球化学家的广泛重视①（叶连俊，1963[63]；中国科学院地球化学研究所，1982[66]）。关于有机质在元素迁移、富集过程中的作用方面曾经积累了大量的实验研究资料，Манская 和 Прозлова (1964)[163]曾对这方面的资料做了较系统的总结。他们论述了沉积有机质对 U、Ge、V、Mo、Cu、Fe、Mn、Co、Ni、Au、Ag、Hg、Cd、Zn 等元素迁移、富集的作用特点，重点探讨了表生条件下各种形式有机质，包括河流、湖泊、土壤、沼泽中的有机质，如腐殖质、泥岩、褐煤等对元素的吸附、络合、迁移、富集的作用。

有机质成矿理论研究的另一重要新领域乃是层控矿床和层状硫化矿床的有机地球化学研究。例如 Saxby (1973)[137]为探讨金属与胱氨酸的成岩作用而做了一次十分有意义的热模拟实验。结果表明，当温度达到200℃时，很容易由这些络合物生成 Fe、Cu、Pb、Zn、Ni 的硫化矿物，同时产生达35%的气体与25%的可溶油状物。同样有意义的是在层状铅锌矿中发现了烃类化合物(Richard，1975)[132]，在伴生的萤石中找到了脂肪酸。在上述研究基础上，提出了层状铅锌矿与油田卤水在成因上有密切联系的认识。Saxby(1977)[138]在论述层控矿床成因时，还进而提出了一个带普遍意义的重要观点，认为由于有机质的热稳定性低，尽管许多变质程度较高的层状金属矿床中有机质含量甚低，但有机质在金属沉积，成岩成矿过程中的作用可能远比我们通常认识的大得多。由此可见，尽管层控矿床矿源层的形成过程中有可能存在上述表生条件下腐殖酸和腐殖质迁移、富集金属元素的作用，但层控矿床形成时元素的再次溶解、迁移和富集的地球化学过程，则具有明显的成岩、后生性质，有机质可能主要以油田卤水伴生物的形式存在于成矿流体中。涂光炽(1988)[54]曾多次详细论述了油气矿床与活泼元素改造矿床的关系，以及有机质在层控矿床成因中的作用。认为在成矿机制方面，油气矿床和改造矿床是十分相似的。油气矿床的生油层(岩)相当于改造矿床的矿源层(岩)，储油层相当于储矿层。区别在于，对一些改造矿床来说，基底常是矿源岩，提供大量成矿物质。而对油气矿床来说，基底一般不起这种作用，不是生油岩。油气矿床与改造矿床一样，都是层控矿床，沉积阶段提供了一定的成

① 中国科学院贵阳地球化学研究所有机地球化学实验室，1972，有机地球化学（译文集），145－239页。

矿物质基础，但较分散；富集成矿是在后期地质作用中发生的。所谓活泼元素改造矿床系指 Hg、As、Sb、U、Mo、Pb、Zn 等化学行为比较活泼的元素富集形成的矿床。

在我国南方也可以看到油气矿床与层控矿床的这种共生相关关系，例如碳酸岩地层的层控床在空间分布上常与富含有机质的地层相伴生，并常常与油气演化的固体产物——固体沥青或与古油藏共生(傅家谟，刘德汉，1983)[11]。下面主要根据南方早古生代碳酸岩地层的有机地球化学探讨几个与层控矿床有机地球化学有关的问题。

一、矿源层有机质以腐泥型为主

中国南方广泛发育震旦纪至古生代黑色岩系，包括各种富含碳泥质的黑色页岩，硅岩与灰岩。这些黑色岩系普遍富含金属元素，常常形成局部矿化地层，以至富集为沉积矿床，是良好的矿源岩。

湘、赣、浙、黔、滇发育的早寒武世黑色岩系即是一典型例子。据范德廉 (1973)[6]研究，这套岩系主要由黑色碳质页岩、黑色碳泥质硅质和黑色碳质硅质岩组成，其中赋存有很厚的石煤层、磷块岩层、黑色页岩型钒矿层和镍钼多元素富集层。岩石碳含量很高，一般为5%～10%，有时接近20%。黑色岩系中的物质来源是比较复杂的，造岩矿物主要来自大陆风化壳，造矿床质主要来自热卤水及海底火山喷发。表9.5说明，这套岩系与美国黑色页岩相似，普遍富含微量元素，其中 Zr、Y、Yb、Ba、Ag、V、Mo、Ni 不仅高于页岩平均值，也高于美国黑色页岩，特别是 Y、Yb、Ag、V、Ni、Mo 含量有时超过页岩平均值的几倍到十倍。

表9.5　各地黑色页岩中的微量元素（$\times 10^{-6}$）

(范德廉等，1973)[6]

地区及岩石	Co	Pb	Mn	Ga	Zr	Ti	Cr	Sr	Zn	Cu	Y	Yb	Ba	Ag	V	Mo	Ni
湘西	9	12	11	4	80	1450	125	111	—	187	80	30	1520	1	417	160	160
湖南某地	7	27	10	22	170	3100	230	230	—	230	160	15	5500	3	25	23	80
江西	3	6	40	6	70	3020	97	40	92	83	34	1	2220	0.3	395	58	72
浙江	6	11	—	—	—	900	—	160	175	54	100	7	165	—	364	64	120
页岩平均值1)	19	20	850	19	160	4600	90	300	95	45	26	2.6	580	0.07	130	2.6	68
页岩平均值2)	20	20	670	30	200	4500	100	450	80	57	30	3	800	0.1	130	2	95
寒武-奥陶纪黑色页岩3)	11	13	100	22	100	2200	65	89	—	54	17	1.8	430	0.76	230	4.8	35

1) K.K. 图雷基安，1961；2) A.П. 维诺格拉多夫，1962；3) J.D. 维奈等，1969

这些黑色岩系的有机碳含量多数在1%以上。如南方早寒武世海相黑色页岩的有机碳含量一般为5%～20%，众数值范围为10%～15%。虽然热演化的程度较高，但根据生油岩分析仪等分析结果判断，有机质为腐泥型或Ⅱ型干酪根，有机质来源于蓝藻、浮游动物和细菌(张爱云等，1987)。

碳酸岩的有机质类型，根据生物化石碎片资料 (周中毅、贾蓉芬，1974)[67]和生物标志物的 GC-MS 分析结果判断，也应属于腐泥型，即来源于海相无脊椎动物和藻类，或各

种类型的水生生物。

二、容矿层有机质主要是石油沥青

我国南方震旦系至三叠系有机质的热演化程度较高，已处于油气演化的晚期阶段（傅家谟、史继扬，1977）[2]，南方古生代层控矿床伴生的有机质或容矿层有机质即是这种石油的衍生物。

油气演化晚期阶段的产物是大量的干气、固体沥青与极微量液态烃类，演化最终阶段可以完全没有液态烃类，而只有甲烷气和碳沥青。川南三叠系、二叠系与震旦纪油气藏产出特点表明，固体沥青大量出现于石油热演化下限处。该剖面的下限位于三叠系与二叠系之间。三叠系产出轻质油与大量天然气，岩石中很少见到固体沥青，而二叠系与震旦系仅产出天然气，岩石孔隙与缝洞中存在许多固体沥青。钻井过程中甚至喷出碳渣，即固体沥青。一般天然气和液态烃类易于散失，往往仅保存在某些矿物包裹体中，较多保存下来的有机质主要为固体沥青。

低成熟沥青与层控矿床共生的实例在我国极少，朱家庄自然硫矿是一可能的实例。该矿为一巨型层控自然硫矿床，也是目前我国发现的最大的自然硫矿床。该自然硫矿与膏盐相生油岩——页状泥灰岩、泥灰岩和油页岩共生。容矿层中广泛分布少量油苗和大量固体沥青。分子有机地球化学研究结果表明，这种沥青的成熟度甚低，在生油门限以上，属于未成熟沥青（傅家谟、盛国英，1987）[13]。

按照物质来源、主要形成阶段与环境，可以将固体沥青划分为三大成因类型。

（1）同生-成岩沥青　主要形成于同生至成岩作用阶段。在岩层中同生沥青多呈均匀细分散状，成岩沥青主要包括各种细小的晶间沥青、化石体腔中的沥青及部分缝合线中的沥青等。此类沥青主要产在生油岩中。生油层内沥青代表油苗热变产物，沥青物质为就地或就近取材，因此沥青的含量有限，数量通常少于原岩有机质总量。

（2）后生（改造）沥青　主要形成于成岩后生阶段或沉积改造阶段。此类沥青显示出经历过运移距离不等的迁移现象，主要产于油气藏的储层中，故又称储层（热变）沥青，或产于沉积改造矿床的容矿层中。沥青物质通常通过类似于原油初次运移与二次运移的方式而富集于储层中，因此其数量往往可以很多，与沉积岩原始有机质在数量上无内在联系。这类沥青在油水比大的环境中往往形成不规则状沥青，如各种岩石孔隙中的典型储层沥青。当油水比较小时，常生成浑圆状、球粒状、螺旋柱状沥青，类似水热变质沥青。

（3）表生沥青形成于表生成岩阶段，油藏因构造作用破坏，原油大规模溢出，脱气生成沥青，故又称脱气沥青。此类沥青常呈脉状、不规则状和似层状。有时规模较大，可作为沥青矿或“煤”矿开采。

储层（储集岩）沥青和储层（热变）沥青往往成为容矿层中分散有机质的主要存在形式，此外还有少部分包裹体中产出的分散状油、气与固体沥青物质。如果容矿层又是矿源层时，这时还会产生同生沥青和干酪根。

三、石油沥青演化与成矿温度窗

表9.6列出了南方部分层控矿床的沥青反射率与推算的古地温资料。由表9.6可见不

表9.6 层控矿床中沥青反射率及推算的最大古地温

产 地	矿 种	时 代	围 岩	反射率 R^o (%)	光性特征	推算温度（℃）
云南兰坪	Pb, Zn	K	碳酸岩	0.50	均质	80
贵州天柱	Au	Pt	石英脉	1.31	均质	120
云南牟定	Cu	K	砂岩	1.44	均质	125
贵州丹寨	Hg	E_2	碳酸岩	2.74	均质	175
贵州丹寨	Hg	ϵ_2	碳酸岩	3.27	弱非均质	180～185
贵州铜仁	Hg	ϵ_2	碳酸岩	3.03	弱非均质	185
湖南凤凰	Hg	ϵ_2	碳酸岩	3.51	弱非均质	185～190
贵州赫章	$FeCO_3$	ϵ_2	碳酸岩	3.05	弱非均质	187
广东凡口	Pb, Zn	D_2	碳酸岩	4.00	弱非均质	195
广东英德	FeS_2	D_2	碳酸岩	4.10	非均质	200
湖南锡矿山	S	D_2	碳酸岩	4.7～5.5	非均质	215～230
黔南	Au	T	砂质页岩	4.30	非均质	240
广西上林	V, Ni	D_2	黑色页岩	5.57	非均质	230
广西河池	V, Ni	D_2	黑色页岩	5.98	非均质	235
云南东川	Cu	Pt	浅变质岩	4.8～6.2	强非均质	210～240
广西大厂	Sn	D_2	硅酸岩	6.45	强非均质	250

同矿种的层控矿床其成矿温度不同，并与其伴生沥青的热演化程度和受热温度相吻合，元素的成矿温度愈高，伴生沥青的热演化温度也愈高。就相同矿种的层控矿床而言，其成矿温度有一定的范围。表9.7收集了国内外一些层控铅锌矿的成矿温度资料。主要是依据包裹体测温或同位素资料换算获得的。由表9.7可见，层控铅锌的成矿温度范围为50～235℃。

表9.7 碳酸盐岩型铅锌矿床形成温度估算值

地 区	温度（℃）	方 法	资料来源
广东凡口	130～185	灰岩中方解石均一法	涂光炽（1984）
广东凡口	143～213	矿石中方解石均一法	
杉树林	180～230	闪锌矿均一法	
泗顶	212～235	闪锌矿均一法	
派恩波因特	50～97	闪锌矿中包裹体	Giordano 和 Barner (1981)
伊利诺伊-威斯康星	75～220	闪锌矿中包裹体	
伊利诺伊-威斯康星	52～227	$\Delta\delta^{34}S$（闪锌矿方铅矿）	
中田纳西 中肯塔基	73～132	闪锌矿、重晶石和萤石包裹体	
北阿肯色	80～132	闪锌矿、石英、白云石包裹体	
南伊利诺伊			

加拿大派恩波因特(Pine Point)矿床成矿温度最低，可能代表了目前已知的铅锌成矿温度下限。根据 MacQueen 和 Powell (1983)[114]的研究，派恩波因特地区泥盆纪沥青质灰岩具有早期生油和早期运移的特点，即生成了未成熟沥青。成熟度低的沥青处于生油门限

以上，可溶组分达80%～100%，反射率R^{o}为0.13%～0.35%，埋深低于200m相应的最高温度约60℃。但经过有机地球化学深入研究后发现，该区产出的沥青有两类。一类是未经变化的沥青，H/C（原子比）为1.4，含S约7.8，$\delta^{34}S$约为+4.6‰；另一类经过变化

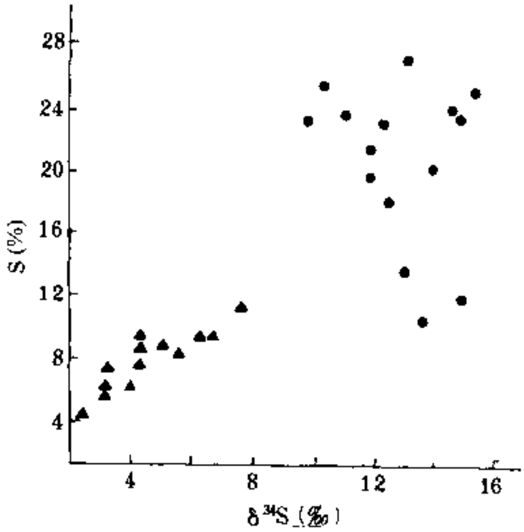


图9.10 派恩波因特沥青的硫同位素组成和硫含量关系

（Powell与MacQueen，1984）

黑三角为H/C=1.40～1.51；黑圆点为H/C=0.90～1.13

的沥青的H/C（原子比）为1.02，含硫平均为22%，$\delta^{34}S$为12.4‰；（图9.10）。后一类与铅锌矿共生。质量平衡计算结果证实，某些未变化的沥青经历了热化学变化，可将硫酸盐还原为硫化氢，并进而形成铅锌铁的硫化矿石。生成H_2S的温度推测为75～100℃，高于未成熟沥青的生成温度，也稍稍高于该区石油的生油门限温度（60℃）（Powell和MacQueen，1984）。

关于美国密西西比型铅锌矿的成矿温度，据Ohle（1980）[124]报道也高于油气藏。墨西哥湾沿岸（Gulf Coast）地区大部分油，气藏的温度为93℃和104℃，而铅锌矿成矿溶液温度稍高。Roeder（1977）对密苏里某矿床109个闪锌矿包裹体测温的结果为93～137℃，并认为这一温度（94～120℃）是代表了大部分密西西比型矿床的成矿温度。如果说派恩波因特矿的温度代表了铅锌层控矿床的最低值，则美国的墨西哥湾沿岸的密西西比矿代表了中等值。

成矿温度的高值主要见于中国。广东凡口矿的温度较低，为130～213℃，杉树林矿和泗顶矿温度较高，达180～235℃（表9.7），这一温度大致相当于成油高峰至过成熟阶段，即甲烷干气阶段。

石油的形成需要一定的温度和受热时间，即沉积岩有机质受热转化为烃，此温度为石油生油门限，用镜质组反射率表示，通常上限R^{o}定为0.5%～0.6%。随着温度增高，石油将进一步降解，最后只存在气态烃，此界限称为石油演化下限。在我国碳酸盐岩区，下限R^{o}一般定为1.75%～2%左右。在上限之上和下限之下一般只存在天然气，因而在纵向剖面上，石油的产出类似于一"液态窗"，即"石油窗"。层控矿床成矿元素的活化、迁移、沉淀和聚集需要一定的物理化学条件，包括温度条件，伴生的有机质也反映出一定的热

成熟范围。例如铅锌层控矿的成矿温度“窗”大体上可定为75～236℃，相应的热演化阶段则大致相应于生油门限以内到甲烷干气阶段(图9.11)。不同矿体的层控矿床可能因成矿元素化学活泼性质的差异，而会有不同的成矿温度“窗”。

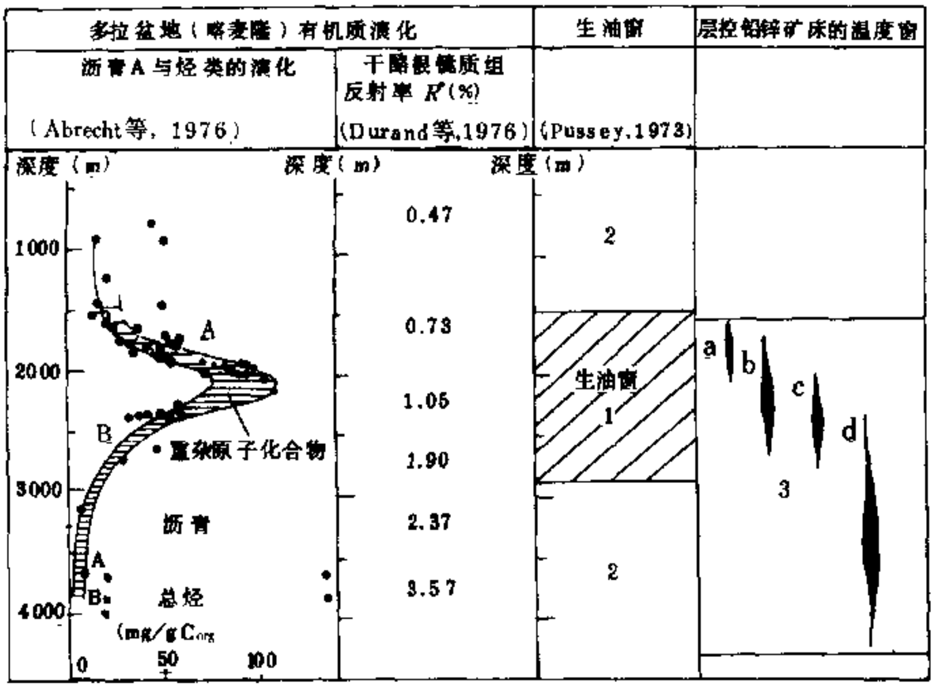


图9.11 油气演化与层控铅锌矿的产出

1 工业油气流分布区；2 干气分布范围；3 层控铅锌矿分布范围；a 加拿大派恩波因特 (MacQueen and Powell, 1983)；b 墨西哥湾沿岸 (Roedder, 1977)；c 英国德比郡 (Pering, 1973)；d 中国 (涂光炽等，1984)

四、成矿流体有机质的性质及元素的活化、迁移与沉淀

由于矿源层有机质以腐泥型为主，而改造成矿过程又与油气演化相伴发生，因而成矿流体类似于一油气水体系，主要是油田卤水。成矿流体中的有机质亦具有相似的性质与特点。

1. 油田卤水与成矿元素的活化、迁移

油田卤水普遍含有机酸(最高含量达3070mg/l)，特别是各种低分子的羧酸。凯特尔曼 (Kettleman) 北多姆 (North Dome) 油田卤水中醋酸含量为0.06～0.005mol/l ($<1.0\times10^{-5}\sim4.9\times10^{-3}$)，其他次要组分 (含量$<1.0\times10^{-5}\sim4.6\times10^{-4}$) 有丙酸盐、正丁酸盐、异丁酸盐、正戊酸盐和异戊酸盐等[159]。Carothers 与 Kharaka (1980)[79]的研究表明，短链脂肪酸的热稳定性可达200℃。据 Giordano (1985)[100]推测，其他可能存在于油田卤水中的羧酸还有磷苯二甲酯、水杨酸盐、草酸盐，羟基丙二酸盐，酒石酸盐和苹果酸盐等。根据假定的密西西比河谷型平均矿液 (Giordano，1978[99]；Giordano and Barnes,

1981[98])，最近 Giordano（1985）[100]重新计算了9种羧酸的 Pb、Zn 络合物浓度（表9.8）。这9种络合物中 Pb、Zn 的浓度均低于1.0×10^{-5}（10^{-5}mol/l），即认为小于成矿所需的液度。但是按 Anderson（1973，1975）[70,71]和 Sverjensky（1984）[151]提出的平均矿液计算结果，Pb 和 Zn 有可能以醋酸盐、邻苯二甲酯和水杨酸盐形式溶解和迁移（表9.9）。

表9.8 平均成矿溶液中有机金属络合物 Pb、Zn 浓度计算值

（Girodano，1985）[100]

配合基	配合基总浓度 (mol/l)	lg（Pb，10^{-6}）		lg（Zn，10^{-6}）	
		100℃	200℃	100℃	200℃
醋酸盐	10^{-4}	−10	−6	−10	−7
丙酸盐	10^{-2}	−12	−8	−12	−9
正丁酸盐	10^{-3}	−13	−9	−13	−10
邻苯二甲酸盐	10^{-4}	−14	−10	−12	−9
草酸盐	10^{-4}	−11	−8	−10	−7
羟基丙二酸盐	10^{-4}			−14	−9
苹果酸盐	10^{-4}	−14	−10	−12	−9
D-酒石酸盐	10^{-4}	−13	−10	−13	−10
水杨酸盐	10^{-4}	−16	−13	−15	−12

表9.9 假定成矿溶液中有机金属络合物的 Pb、Zn 浓度

络合物	有机金属络合物浓度（10^{-6}）的对数（lg）		
	类型 I	类型 II	类型 III
	Anderson（1973，1975）	Suerjensky（1984）	Giordano & Barner（1981）
醋酸铅	−2	−3	−10
邻苯二酸铅	−6	−7	−14
水杨酸铅	−8	−10	−16
醋酸锌	−2	−5	−10
邻苯二酸锌	−5	−6	−12
水杨酸锌	−6	−11	−15

可能生成金属有机络合物和其他重要有机化合物的还有含硫化合物和含氮化合物。原油低分子馏分中的含硫化合物主要为硫醇、硫化物、二硫化物和噻吩衍生物，主要的含氮化合物是吡啶、喹啉、咔唑和吲哚[153]。值得注意的是，最近从碳酸盐岩-蒸发岩建造原油中广泛发现了许多新的含硫化合物（Sinninghe et al.，1986[149]；盛国英等，1987[45]）。这些化合物主要发现于未成熟-低成熟原油和生油岩中。随着成熟度增加，这些含硫化合物将被热裂解，可能形成低分子含硫化合物。四川碳酸盐岩天然气藏富含硫化氢，也含有多种低分子噻吩类含硫有机化合物。低分子含硫化合物在水中的溶解度远大于烃类化合物。因此推测，油田卤水中也会含有低分子含硫，含氮有机化合物。它们可能在金属元素的迁移中起着重要的作用。

为了进一步深入了解成矿溶液中金属有机络合物和重要有机化合物的作用，有必要提高各种地下水和液体包裹体的微量有机分析技术，研究重要有机化合物的热稳定性和确定各种重要金属有机化合物在25～200℃范围内的热稳定常数。

2. 成矿物质的沉淀聚集和石油的生物降解及热演化

成矿溶液物理化学性质的变化，包括微生物和有机质参与下发生的变化导致成矿物质自成矿溶液中沉淀，并富集成矿。

Connan (1977)[82]对法国洛代沃(Lodeve)盆地圣普里瓦(Saint-Private)重晶石矿的研究为了解微生物的成矿作用提供了一个良好实例。该矿和世界上许多铅锌、重晶石、萤石矿床一样，成矿区和矿石中普遍含沥青。对圣普里瓦矿石中低成熟沥青抽提物的研究表明，与矿石共生的沥青抽提物具有明显生物降解作用的特征，如正烷烃大部分已消失等。生物降解沥青与重金属硫化物的共生说明，成矿时微生物消耗了沥青的某些组分，而同时硫酸盐还原菌还原硫酸盐产生硫化氢，从而与溶液中的重金属反应而产生金属硫化物沉淀。

成矿溶液，尤其 Pb-Zn 成矿溶液的温度常常大于150℃，如中国一些层控铅锌矿的均一温度为130～235℃。在这种较高的温度条件下，细菌活动可能受到限制，烃类的还原作用将显得更为重要。较高温度条件下的有机质成熟度往往较高，如前所述，我国层控汞，铅锌矿床伴生的固体沥青反射率较高，表明已普遍处于过成熟阶段，即甲烷气阶段。在此演化阶段，石油已热裂解或聚合两极分化为高成熟固体沥青和甲烷干气。与气体烃伴生的液体烃也以低分子烃为主，而缺少非烃，特别是分子量较大的非烃化合物。含硫或含氮化合物在水中的溶解度较高，烃类化合物的溶解度则以芳烃最高，环烷烃其次，而链烃较低。同系物中溶解度随分子碳数增加而减小，烃类化合物的溶解度随着水溶液温度的增加而增大，原油溶解度也随温度的增加而增大。原油热解模拟实验结果表明，加热到600℃时，每吨原油可产气700m³，主要由甲烷和氢气组成，分别占74.92%～98.82%和9.72%～19.50%，乙烷含量少于0.91%（王涵云、杨天宇，1986)[58]。我国油田水中气态烃总量可达21965.01ml/l。随地层时代变老，甲烷化增高（刘崇禧，1983[33]；刘崇禧、张学全，1984[34]）。据此可以有理由认为，当成矿溶液温度较高时，虽然限制了细菌的活动，但却有利于低分子有机分子，如烃类的生成，并较多地进入较高温度的成矿溶液中，它们可以补偿硫酸盐还原菌的作用，将硫酸盐还原成硫化氢。贵州丹寨型和务川型汞矿包裹体的研究为此提供了直接证据。该汞矿的成矿条件与油气藏相似，成矿温度为80～166℃，成矿流体为高盐度油田卤水(盐度10%～26%，为 Ca-Na-Cl-SO_4型盐水)。汞矿床有大量气态和液态烃包裹体。热演化生成的大量甲烷与流体中高含量硫酸根反应而生成还原硫，再与流体中汞金属离子反应而生成汞的硫化物，沉淀形成汞矿床：

$$CH_4 + SO_4^{2-} \longrightarrow S^{2-} + CO_2 + 2H_2O$$

$$S^{2-} + Hg^{2+} \longrightarrow HgS \downarrow$$

$$CH_4 + HgCl_4^{2-} + SO_4^{2-} + Mg^{2+} + 3CaCO_3 \longrightarrow HgS \downarrow + CaMg(CO_3)_2 + 2Ca^{2+} + 2HCO_3^- + H_2O + 4Cl^-$$

如果上述反应完全，消耗大量甲烷并沉淀 HgS 时，将生成 CO_2、方解石化和白云石化。

五、层控矿床与古油藏的共生关系

由于活泼元素改造矿床在成因上与油气之间存在上述密切的联系，二者在空间展布上和生储盖组合上均存在明显的相关性。因此，从石油沥青入手研究古油藏，就可进而深入探讨层控金属矿床的形成与展布。下面列出两个典型实例。

1. 铜凤汞-油矿带

此带产出了我国几个最重要的汞矿床。这些矿床有一共同特点，即富集汞矿的中寒武世傲溪组(ϵ_2^2)的容矿层或储层中，固体沥青分布较广而且数量比汞矿多，估计含量可能占岩石体积的0.1%以上，根据矿带平均厚度与分布面积推算沥青总量不小于几千万吨。如果再根据沥青在油气演化中的大致比例，推算矿带内原始石油总量在数亿吨以上，因此铜(铜仁)凤(凤凰)汞矿带不仅是我国最重要的汞矿基地，而且在地质历史中还曾经是一个重要的含油带。

在矿层或矿体中沥青与汞矿物——辰砂往往紧密共生或相互穿插，从结构、构造特征来看，它们生成的时期比较相近。这种现象还说明，沥青经受的最大热成温度(据沥青反射率测定数据2.79%～3.80%推算为185℃)与辰砂生成最佳温度比较相似的结果。

本区如此大量的金属元素汞与原油是从何处来的?本区含矿层附近剖面上产出四个黑色岩层，其汞含量达9×10^{-7}以上。在主要含矿的上下都有黑色层，含矿层中也夹黑色页岩，在赋矿的纹层状白云岩中有时也含较多的有机质，其汞的背景值均有所增高。

主要含矿层上下的黑色页岩层可能既是矿源层又是生油层，其汞油同源。汞的运移聚集与油的生成及早期运移相当，沥青反射率测温结果表明了经受的最大古地温与汞矿成矿温度也大致相同。

2. 三丹汞金矿与麻江古油藏

贵州东部的麻江、都匀、丹寨、凯里一带广泛分布志留纪“黑砂岩”。韩世庆等(1982)[22]深入研究后证实，该“黑砂岩”实为含沥青砂岩，乃是麻江古油藏破坏的产物，沥青储量达十余亿吨。这一古油藏在成因与展布上都与三都-丹寨汞-金矿带有密切的联系。即油气的“生储盖”组合与汞金矿“源容盖”组合也具有上述的相似性(陈庆年等，1987)[3]。更为有意义的是，通过编制麻江古油藏与汞金矿化平面分布图(陈庆年等，1987)[3]，发现二者在分布上具有一定的特点。三丹汞(锑，金)矿带大体上分布在古油藏形成演化的总体范围之内。富矿带则主要产出在油藏边缘及油水界面之下，而在油藏中的地带或油水界面之上仅分布零星矿化点。在油藏中心部位，重晶石矿床、矿点分布相对密集。

层控矿床与古油藏在空间展布上的相关性及“源容盖”组合与“生储盖”组合的相似性为层控矿床的成因研究提供了重要的线索，也为层控矿床的普查勘探提供了预测的方法与依据。

第五节　环境有机地球化学

地质体中有机质的丰度和组成，特别是分子标志物((或称生物标志化合物)的组成均与原始输入生物的种属和地区气候变化密切相关。生物体死亡埋藏后有机质的演化又受控于沉积成岩环境，如盐度、氧化还原条件、pH值、粘土矿物的催化作用等。有机分子化合物在地质体中发生一系列化学变化，包括氧化、还原、芳构化、异构化、裂解、缩合以及发生于化合物官能团上的许多反应，这些化学反应的速率，反应产物的结构和演化模式取决于上述控制条件。因此，有机地球化学家可以应用生物标志化合物的分布特征、结构演化模式及其参数变化判识地质体中有机质的成熟度、生物输入源、沉积古环境，进行油/油与油/源对比并成功地应用于油气勘探实践。有机化合物种类众多，分子结构精细，其中亦包含着丰富而形式众多的与古植被、古生态、古气候和古环境有关的信息，因而在环境研究中分子有机地球化学也有着广阔的应用前景。

由于先进的现代分析技术，特别是有机分析中的色谱-质谱、色谱-质谱-质谱和色谱-同位素质谱技术的发展，有可能研究地质体中有机分子的丰度、类型、分布、组成、以及其同位素特征，即可能找出反映古气候、古环境变迁的定性、定量有机分子参数，为古气候、古环境的研究开辟了新途径。目前，这方面的研究正在日益发展，探索用于恢复古气候、古环境的有机分子指标及其参数的研究已成为当今分子有机地球化学研究中的前沿课题之一。研究对象已经涉及到海相和湖相沉积物、古土壤、古大气飘尘（如黄土）等一些有意义的分子标志物及指标已经建立和正在日臻完善，已成为现代沉积物研究中不可缺少的重要部分。例如，已提出了反映古海水温度的U_{37}^{K}（长链不饱和酮类相对不饱和度)指标和反映古大气二氧化碳分压的个别分子标志物碳同位素的指标等。

一、生物标志化合物与古生物输入

植物类脂物与细菌、藻类的类脂物在组成和分布特征上有明显的差异，可以反映在正烷烃、脂肪酸、酮、醇、醛以及甾、萜类等分子级标志物差异上，甚至分子的精细结构变化和官能团的变化，碳一碳键的不饱和程度以及所含杂原子的变化等方面。例如，正烷烃与脂肪酸的长链部分主要来自高等植物，而短链部分主要来源于细菌和藻类，它们的相对含量即可反映古生物的输入和古生态特征；又如，研究木质素的氧化降解产物，如芳香醛、酮、酸类的分布与结构，可以鉴别木质素与非木质素，被子植物与裸子植物的输入，从而提供古植被信息。

在沉积物有机质、原油和煤中已检测出的类异戊二烯烷烃化合物分布十分广泛，包括了所有按照生物组分已知的主要类型，特别是各种各样的无环类异戊二烯烷烃，甾类和萜类化合物。沉积物中检出的甾类和萜类有的具有直接从生物继承来的未曾变化的结构，另有一些则经历了成岩变化，但仍然保留其结构或立体化学的主要特征，可据此确定它们的生物来源。某些生物标志化合物具有较狭隘的生物产出，或只有来自某些特定的生物，是特定生物输入沉积物的标志物，例如甲藻甾醇、甲藻甾酮及其甾烯衍生物是甲藻输入沉积物的标志物。另有一些化合物则产生较为广泛，可能指示某种广义的生物输入，

如高等植物、菌、藻类等。在低热流的沉积环境中，甾、萜类脂可以保存长达十几亿年，说明分子信息可以在长期地质历史中幸存在下来而成为古生物输入和古气候、古环境研究的重要标志。Brassell 等（1983）[75]综述了甾、萜类化合物及其生物输入的意义，下面简述一些已知的最重要的甾、萜类化合物：

1. 无环类异戊二烯化合物

无环类异戊二烯化合物包括广泛分布于现代沉积物、石油、煤中的规则无环类异戊二烯烷烃、醇和酸。例如，具有泛指意义的2、6、10-三甲基十二烷，2、6、10-三甲基十三烷，植醇、植酸、角鲨烯等；一些来自甲烷菌的2，6，10，15，19-五甲基二十烷和2，6，10，14，18-五甲基二十烷以及3，7，11，15，18，22，26，30-八甲基三十二烷等特殊类型的无环类异戊二烯烷烃化合物。还有一些代表古细菌膜来源的重要化合物，即甘油醇四醚类的降解产物，如双植烷、双环 C_{40}类异戊二烯烷烃和13，16-二甲基十八烷。

2. 倍半萜类

许多常见的倍半萜类化合物主要来源于高等植物，如来自针叶植物的花侧柏烯、雪松烯、雪松烷和桉叶油烷等。

3. 二萜类

沉积物和褐煤中检测出的环状二萜类包括了烷烃、烯烃、芳烃、各种不饱和羧酸和芳香羧酸以及芳香醇。这些化合物主要来源于高等植物的树脂。典型的化合物如脱氢松香酸、山达海松酸、脱氢松香烷、惹烯等。

4. 甾类

地质体中检测出的甾类化合物甚多，包括了烷烃、烯烃、芳烃、醇、酮、酯、酸和醚类化合物。常见的甾类大多来源于水生生物，少数来源于高等植物，还有一些特殊生物输入来源的化合物，即来源于特定水生生物的化合物，例如：来源于甲藻的4α、23、24-三甲基-5α(H)胆甾-22烯-3酮；来源于硅藻的3-壬基羟基胆甾-5-烯等。

5. 三萜类

沉积物中分布最广泛而又最丰富的三萜类是藿烷类；包括了烷烃、芳烃、醇、酮以及饱和的和不饱和酸和醛。例如，来自细菌的细菌藿四醇及其衍生物。藿烷类以外的三萜类化合物主要来源于高等植物，例如具有无羁烷、乌散烷、奥利烷或蒲公英烷以及羽扇烷结构的各种三萜类化合物。但也有一些其它来源的三萜烷，如伽马蜡烷由四膜虫醇演变生成，来自原生动物。

6. 四萜类

沉积物中检出的最特征的四萜类化合物是类胡萝卜素，例如，β-胡萝卜素具有泛指意义，硅藻黄素来自于硅藻，角黄素来源于浮游动物，螺菌黄素来源于紫色光合菌，玉米黄素来源于细菌等。

二、生物标志化合物与沉积环境

近期研究表明，应用生物标志化合物的分布和特征可以有效地确认古沉积环境，例如，区分海相与陆相成因的沉积物有机质或进一步细分沉积环境，如淡水湖相和高盐度湖相，海相碳酸盐岩相和三角洲相等。最近，我们研究了我国陆相生油岩有机质和原油饱和烃组分中的生物标志化合物，包括正烷烃、无环类异戊二烯烷烃，甾烷和萜烷等的分布及其有关参数，并成功地应用于划分生油岩和原油的古沉积环境。

1. 正烷烃

淡水环境常以高碳数正烷烃为主，主峰主要是nC_{27}和nC_{29}，奇偶优势明显，代表陆源输入特征。淡水-半咸水环境以低碳数为主，个别样品以nC_{17}为主，代表丰富的藻类输入。咸水或高盐度水环境正烷烃分主要在nC_{18}～nC_{28}，常呈现高碳数范围的偶碳优势分布，主峰碳为nC_{22}，nC_{24}和nC_{26}这种碳数分布可能与某种细菌输入有关，或代表了膏盐环境，如nC_{22}优势、nC_{16}～nC_{24}的分布等(Ten Haven et al.，1985)[152]。高碳数的偶碳优势则可能代表了某种细菌和藻类，如从粒藻的输入（Tissot et al.，1977[154]；Mckirdy et al.，1986[115]），也可能是正烷烃前身物在膏盐环境的强还原条件下演化的结果（Sheng Guoying et al.，1980）[141]。

2. 无环类异戊二烯烷烃

淡水环境姥鲛烷/植烷值在1左右，个别较低，而淡水-半咸水环境中则往往大于1。最为特征的是膏盐环境沉积物的姥鲛烷/植烷值异常低，烷烃总子流图上的主峰常为植烷。这种异常高的植烷优势和极低的姥鲛烷/植烷值可能代表了甲烷成因菌和喜盐细菌的输入，或高盐度和强还原的沉积环境。在膏盐环境沉积物中往往还含有少量2，6，10，15，19-五甲基二十烷(iC_{25})和角鲨烷(iC_{30})前者属于含盐环境甲烷菌的输入，后者属于甲烷成因菌和喜酸喜热菌的输入（Brassell et al.，1981）。

3. 萜类烃

淡水环境升藿烷分布范围较宽，一般在C_{31}～C_{35}偶有C_{36}化合物，升藿烷指数［C_{35}(22S＋22R)升藿烷/C_{32}(22S＋22R)升藿烷］低。淡水-半成水环境升藿烷分布范围较窄，一般在C_{31}～C_{35}，升藿烷指数略高。咸水或高盐度水环境升藿烷分布最为特征，主要表现为异常高的升藿烷指数，这是膏盐环境所特有的。可能与特定的成岩环境，或与某种特殊细菌或蓝绿藻有关(Ten Haven et al.，1985[152]；Fu Jiamo et al.，1986；1988[88,90])。

藿/甾值高的情况主要出现在半咸水和淡水环境，可能由于这种环境有利于细菌藿烷形成，而不利于甾烷的保存，并与高等植物输入为主的陆相淡水环境有关(Mackenzic et al.，1982)[111]。

在各种环境中都产出伽马蜡烷，但随着湖泊水体盐度增加，伽马蜡烷的产出更为普遍，含量大大增加，特别是在膏盐环境下出现了伽马蜡烷的最高值，m/z191质量色谱图上主峰不是$C_{30}\alpha\beta$藿烷而是伽马蜡烷。伽马蜡烷被认为来源于原生动物，也是一种喜盐生

物。因此，伽马蜡烷的大量产出已成为膏盐环境的特征标志(Ten Haven et al.，1985[152]；Fu Jiamo et al.，1986；1988[88,90])。

在所研究样品中，β-胡萝卜烷仅少量产出于膏盐环境样品中。在我国新疆准噶尔盆地石炭-二叠纪生油岩中检出了大量β-胡萝卜烷及其衍生物，这可能与极强的还原环境有关，这种环境主要是由火山沉积作用造成的。

4. 甾类烃

不同盐度湖泊沉积物中规则甾烷的分布和组成差别不甚明显，都以 C_{29}和 C_{27}化合物为主，分别代表了高等植物和藻类混合输入。而要指出的是，在三种不同盐度环境中都往往检出4-甲基甾烷，而4-甲基甾烷的最高含量主要集中在淡水环境沉积物中。4-甲烷甾烷被认为来源于甲藻 (Boon et al.，1987)[74]。研究结果说明，这些湖泊中甲藻的大量繁殖仅仅局限于淡水环境。4-甲基甾烷的碳数组成三角图表明(傅家谟等，1991)[15]，盐湖环境4-甲基甾烷特别富含 C_{28}和 C_{30}化合物，而明显不同于其它两类环境的沉积物。这种组成的不同有可能说明不同盐度环境下繁殖的甲藻种属可能不相同。

根据所研究的化合物，包括正烷烃、类异戊二烯烷烃、甾烷、萜烷的组成和分布可以提供有关古沉积环境和生物输入的重要信息。表9.10列出了各类反映古生物输入和古环境的有关参数及其地球化学意义。

表9.10 生物标志化合物参数计算与解释

参数	描述	定量	指示意义	一般解释	参考文献
主峰碳	最高丰度的正烷烃	RIC 或 m/z 85	生物输入	藻类输入具有 C_{17}主峰型，高等植物输入具有 C_{27}、C_{29}或 C_{31}主峰的单峰型，双峰型分布被认为是混合源	Brassell，1978[76]；Tissot et al.，1977[154]；Caldicott and Eglinton，1973[78]
C_{31}/C_{17}	n-C_{31}/n-C_{17}	m/z 85	生物输入，值＜0.5表明大量藻类输入，值＞2主要为高等植物输入	通常藻类含丰富的 nC_{17}，高等植物富含 nC_{31}	Brassell et al.，1978[76]；Gelpi et al.，1970[97]；Eglinton et al.，1962[85]
Pr/C_{17}	姥鲛烷/nC_{17}	RIC	物源：值＞1藻贡献，但随降解作用增加比值减小	姥鲛烷由藻类输入，通常来源于叶绿素和脱羟基维生素 E，参数与成熟度和排烃作用也有关	Blumer et al.，1971[73]；Blumer and Snyder，1965[72]；Forsberg and Bjory，1983；Mackenzie et al.，1983[112]；Leytheauser and Schwarzkopt，1986[110]

续表9.10

参　数	描　述	定　量	指示意义	一般解释	参考文献
Ph/C_{18}	植烷/nC_{18}	RIC	生物输入，值>1认为是古细菌输入	高的比值通常是强还原环境	Risatti et al., 1984[135]; Didyk et al., 1978[84]
Pr/Ph	姥鲛烷/植烷	RIC	古环境，值<1认为是还原环境	同样受物源影响，除来源于叶绿素，Pr和Ph也可以来源于水生生物和细菌	Blumer and Snyder, 1965[72]; Prahl et al., 1985[130]; Didyk et al., 1978; Ten Haven et al., 1985[152]; Powell and Snowdon, 1983[128]
$iC_{25}+iC_{30}$	C_{25}和C_{30}异戊二烯烷烃占总异戊二烯烷烃的含量	m/z 85	生物输入，这二个化合物被认为是甲烷菌来源环境	如：2,6,10,15,19-五甲基二十烷来源于甲烷菌	Brassell et al., 1981; Risatti et al., 1984[133]; De Rosa et al., 1983[83]; Waples et al., 1974[158]
β/nC_{17}	β-胡萝卜烷/nC_{17}	RIC	环境	较高的β-胡萝卜烷存在于还原或高盐环境	Hall and Dauglas, 1983[101]; Jiang and Fowler, 1986[107]
C_{27}/T C_{28}/T C_{29}/T	$\Sigma C_{27}/\Sigma$甾烷 $\Sigma C_{28}/\Sigma$甾烷 $\Sigma C_{29}/\Sigma$甾烷	m/z 217	生物输入：简单地说，藻类输入C_{27}/T大，C_{29}/T为高等植物输入，也可能来源于不同的藻类	对成熟度也较敏感	Seifert et al., 1983[140]; Williams and Dauglas, 1983; Huang and Meischeim, 1979[105]; Volkman, 1986[155]
20S% ββ%	$C_{29}\alpha\alpha\alpha\ \frac{20S}{20S+20R}$甾烷 $\frac{C_{29}\alpha\beta\beta 20\ (S+R)}{\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha 20\ (S+R)}$	m/z 211 m/z 217	成熟度，随成熟增加而增加，平衡于值55%	20S，αββ随成熟作用增大而增加	Mackenzie et al., 1980
4甲基指数	ΣC_{30}-4-甲基/C_{29}(20S+20R)甾烷	m/z 231/m/z 217	生物输入，4-甲甾由甲藻贡献	4-甲甾烷是在甲藻中富集的4-甲甾醇的成岩产物	Robinson et al., 1984[134]; Wolff et al., 1986a[160]; Wolff et al., 1986b[161]; Boon et al., 1987[74]
重排甾烷指数	$\frac{20R+20SC_{27}\text{甾烷}}{20R+20SC_{29}\ \alpha\alpha\alpha\text{甾烷}}$	m/z 217	成岩环境，高比值可能指示高粘土环境，相反为碳酸盐沉积环境	粘土可能催化甾烷重排成重排甾烷（转化为重排甾烷），同样受成熟度影响	Machkenzie et al., Rullkotter, 1983, 1982[111,112]; Rubinstein et al., 1975[136]
藿烷/甾烷	$C_{30}\ \alpha\beta$藿烷/ΣC_{29}甾烷	m/z 191/m/z 217	物源：高比值(>10)表明较高的陆源输入	比值对于藻类和陆源输入的有机质相对含量变化较敏感，也可能反映细菌改造	Hoffman et al., 1984[103]; Mackenzie et al., 1982[111]; Cassani and Eglinton, 1986[80]; Moldowan et al., 1985[120]

续表9.10

参数	描述	定量	指示意义	一般解释	参考文献
βα/αβ	βα莫烷/αβ藿烷	m/z 191	成熟度	也可受物源影响	Ensminger et al., 1977[86]; Seifert and Moldwan, 1980[139]
22S%	C_{32}αβ22S/（22S+22R）	m/z 191	成熟度变化范围0～60	随成熟作用生物构型的22R向较稳定的22S构型转化	Mackenzie et al., 1980[113]; Ensminger et al., 1977[86]
伽马蜡烷指数	伽马蜡烷/αβC_{30}藿烷	m/z 191	物质输入	各个环境中普遍存在，但以咸水或半咸水环境较丰富	Hills et al., 1966[102]; Brassell and Eglinton, 1983[75]; Shi et al., 1982[144]; Fu et al., 1986, 1988[88,90]
升藿烷指数	C_{35}（$_{22}$S+$_{22}$R）/C_{32}（$_{22}$S+$_{22}$R）	m/z 191	在高盐环境下，这一比值较高	高盐环境经常出现C_{35}>C_{34}>C_{33}，藿烷分布的"翘尾"现象	Ten Haven et al., 1985[152]; Fu et al., 1986, 1988[88,90]; Brassell et al., 1988[77]; Mello et al., 1988[116]

应用上述生物标志化合物的参数可以很好地确认高盐度水或咸水湖相沉积环境生成的生油岩和石油，并可区别淡水和淡水-半咸水湖相沉积物（图9.12，图9.13）。在高盐度

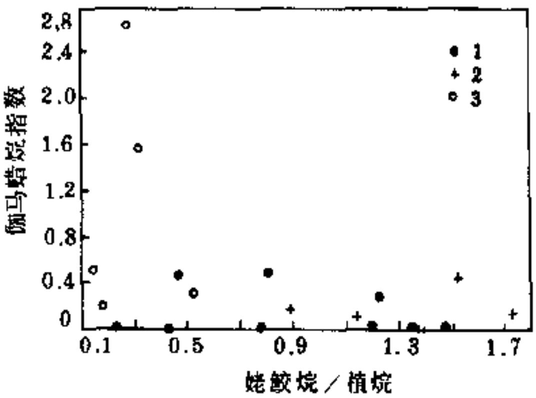


图9.12　不同沉积环境沉积物中姥鲛烷/植物与伽马蜡烷指数的关系
1淡水；2淡水-半咸水；3高盐度水或咸水

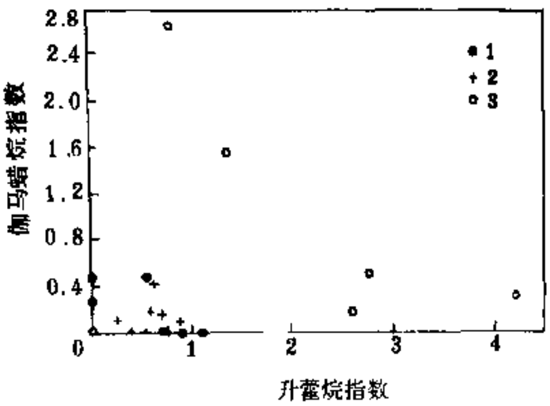


图9.13　不同沉积环境沉积物中升藿烷指数与伽马蜡烷指数的关系
（图例同图9.12）

水或咸水沉积物抽提物中，最主要的生物标志化合物的组成特征，是极高的植烷优势和高含量的伽马蜡烷及升藿烷的异常分布（升藿烷指数>>1）。淡水湖相泥岩与淡水-半咸水相泥岩区别较小，主要表现在淡水沉积物抽提物显示较明显的陆源高等植物输入标志，如正烷烃主峰为高碳数（C_{27}，C_{29}）化合物，高碳数正烷烃分布的奇碳优势和C_{29}甾烷优势等。淡水沉积物与沼泽相沉积物在空间和纵向地层上过渡，因而常检出有典型陆生高等植物输入的标志化合物（Fu Jiamo et al., 1986）[88]。

三、生物标志化合物与大气飘尘的成因

应用分子有机地球化学方法可以研究现代大气尘埃中有机质的成因，这方面国外已有一系列报道(Simoneit et al.，1983，1984，1991[147,145,148]；Simoneit and Mazurek，1982[146])。对于古大气飘尘，如风成的黄土中微量有机质也可采用有机微量分析法研究，即用分子有机地球化学的原理和技术探讨其成因。

近年来，我们研究了我国某些城市大气飘尘类脂质的组成和特征，并探讨了其可能的成因(Sheng Guoying 等，1991[142]；Simoneit 等，1991[148])。这些类脂物主要有烃类，脂肪酸和脂肪醇以及少量脂肪酮和其它分子标志物。图9.14列出了我国北京、贵阳、广州等城市大气飘尘类脂质中烷烃的分布。图中未分辨的鼓包是支链烷烃与脂环烃的复杂混合物，虚线以下构成的正脂肪烃相对含量(图9.14a－h)和少量生物标志化合物(例如，姥鲛烷、植烷和β-胡萝卜烷)一起构成了城市大气中占优势的来源于化石燃料残余物的成分。虚线包迹上方的正烷烃代表叠加于化石燃料残余物之上的维管植物蜡成分。

生物标志化合物可用于确定生物成因的有机质组分，这些指示生物成因的化合物具有确定的化学结构，可用于追踪其成因和母源。例如，脂肪酸馏分中的脱氢松香酸是指标针叶树脂成因的生物标志化合物(Smioneit，1984)[145]。表9.11列出的大气飘尘中脱氢松香酸与两个次要同系物，即16，17-二降脱氢松香酸和7-酮基-脱氢松香酸的浓度。这些酸出现于所研究的三个地区的大气飘尘中，但仅为次要组分。在这些样品中未检测到规则二萜酸(如松香酸或海松酸)。在此，芳香二萜酸可能来自煤、木材的燃烧和(或)针叶树的蒸发等天然传播。7-酮基-脱氢松香酸也代表脱氢松香酸的氧化产物(可能为大气中次生产物)。大气飘尘中具有完整系列的植物甾醇，从C_{27}胆甾醇到C_{28}β-谷甾醇以及豆甾醇(见表9.11)。与其它一些城市的分布特征相类似，C_{27}胆甾醇含量相当于或大于β-谷甾醇(Simoneit 等，1983)[147]。C_{28}和C_{29}甾醇来源于维管植物，而胆甾醇则可能来源于动物脂肪的烹调加工处理过程。此外，还检出了三萜酮和三萜醇，检出的主要化合物有来源于维管植物蜡的白檀酮、香树素和无羁萜。三萜类组分的多变性可能与不同植物蜡的混合成因以及不同风向的运移作用有关。

表9.11　我国气溶胶中的天然产物标志物

名　称	分子量*	浓度(pg/m³)				
		PK-1**	PK-3	G-3	GD-1	GN-1
16，17-二降脱氢松香酸	286	300	—	80	3	200
脱氢松香酸	314	800	50	4 500	400	22 000
7-酮基-脱氢松香酸	328	6 100	3	900	32	1 500
胆甾醇	386		7	14 000	8	1 100
菜油甾醇	400		—	1 200	—	400
豆甾醇	412		—	800	—	200
β-谷甾醇	414		15	7 000	20	800
β-白檀酮(12-奥利-3-酮)	424		0.2	150	20	50
α-白檀酮(12-乌散-3-酮)	424		2	180	30	90
β-香树素	426		—	210	40	70
α-香树素	426		—	250	60	120
无羁萜	426		1.6	900	1 200	400

* 酸的分子量以甲酯衍生物计；** 浓度单位为ng/m³。

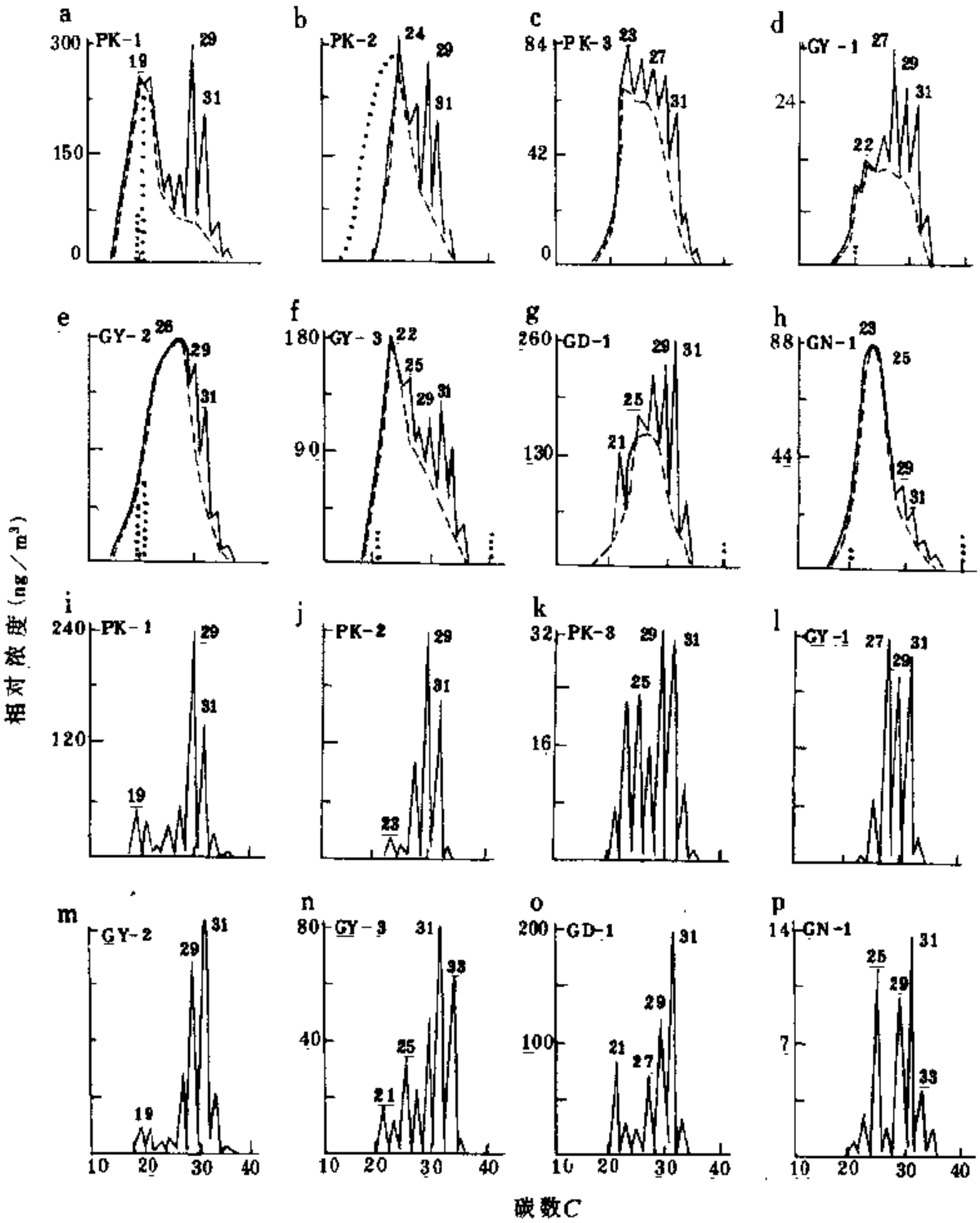


图9.14　我国一些城市大气飘尘类脂质中烷烃的分布

a～h 为烷烃组成；i～p 为残余植物蜡组成；PK. 北京；GY. 贵阳；GD 和 GN. 广州。实线为同系物碳数的相对浓度，虚线的高度表示类异戊二烯烷烃和β-胡萝卜烷的浓度（a～h 图中虚线下的包迹表明石油来源正烷烃的浓度估计值）

主要存在于烃类馏分中的石油生物标志化合物可用于鉴定石油残余物的化石成因和地质来源。检出的这类化合物主要是饱和的藿烷同系物和甾烷，以及少量的伽马蜡烷和β-胡萝卜烷等。

在燃烧不完全的情况下，木材、石油和煤等燃烧烟尘中可以检测出由于热应力引起的类脂特征的变化，会造成植物蜡特征的某些热转变（如CPI值下降），并形成多环芳烃。大气飘尘烃类馏分中的热解成因分子标志物，如多环芳烃，其中无取代基的同系物往往是高温热解燃烧的特征产物。无取代基的多环芳烃是中国大气飘尘的主要芳香化合物，包括菲、荧蒽、芘、苯并（ghi）荧蒽、䓛、苯并（e）芘、苯并（a）芘、蒽、茚并(1，2，3-cd）芘、苯并苝（ghi）和晕苯等。PK-1、PK-3和GD-1三个样品未检出苯并（a）芘(Bap)，表明这些大气飘尘是经历了较长时间的老化或者经历过长时间高温辐射，因为苯并(a)芘比苯并(e)芘降解速率快（Lane，1989）[109]。所有大气飘尘样品中均含有2，9-二甲基芘（表9.12）。它是沥青和煤热解产物的主要成分（Korfmacher 等，1980）[108]。该化合物

表9.12　我国气溶胶中的多环芳烃化合物

编号	名　称	分子量	浓度（pg/m³）				
			PK-1	PK 3	GY-3	GD-1	GN-1
	PAH（多环芳烃）						
1	菲	178	1 064	2	63	—	—
2	荧蒽	202	233	136	947	—	912
3	芘	202	582	2	379	—	543
4	惹烯	234	116	4	126	—	304
5	苯并（ghi）荧蒽	226	83	36	600	24	978
6	䓛	228	998	182	2 623	360	2 170
7	联萘	254	17	49	663	216	956
8	苯并醋蒽	252	1 700	135	2 620	2 400	2 000
9	苯并（e）芘	252	648	16	2 367	1 344	1 413
10	苯并（a）芘	252	83	5	821	120	1 326
11	苝	252	—	—	95	24	196
12	2、9-二甲基芘	306	333	2	63	240	109
13	蒽	276	150	—	630	600	522
14	茚并（1、2、3-cd）芘	276	316	22	1 988	1 297	1260
15	苯并（ghi）苝	276	333	4	3 200	1 440	1 304
16	各种二苯并䓛	302	266	2	1 042	960	869
17	晕苯	300	283	2	1 420	360	435
	含氧多环芳烃						
1	芴酮	180	n. d.	—	—	tr.	tr.
2	9、11-蒽醌	208	n. d.	tr.	—	tr.	2
3	苯并(a)-芴 11-酮	230	n. d.	6 180	1 100	3 600	203
4	苯并(a)-蒽-7、12-二酮	258	n. d.	4 760	307	3 050	50
5	萘并蒽酮	254	n. d.	928	120	2 020	26
6	萘并(2,1-a)-芴-11-酮	278	n. d.	618	417	1 800	18
7	11(H)-环戊(ghi)苝 11-酮	280	n. d.	186	143	1 600	16
8	二苯（a，j）蒽-1、4 二酮	308	n. d.	680	22	94	2
9	其它	304	n. d.	250	154	2 680	26
	比值						
	荧蒽/芘		0.4	132	2.5	—	2.1
	苯并(a)芘/苯并(e)芘		0.1	0.3	0.4	0.1	1.0
	菲/蒽		80	—	17	—	10
	菲/（菲+甲基菲）		—	—	0.32	—	0.45

tr. 表示痕量；n. d. 表示未检出；—表示未鉴定。

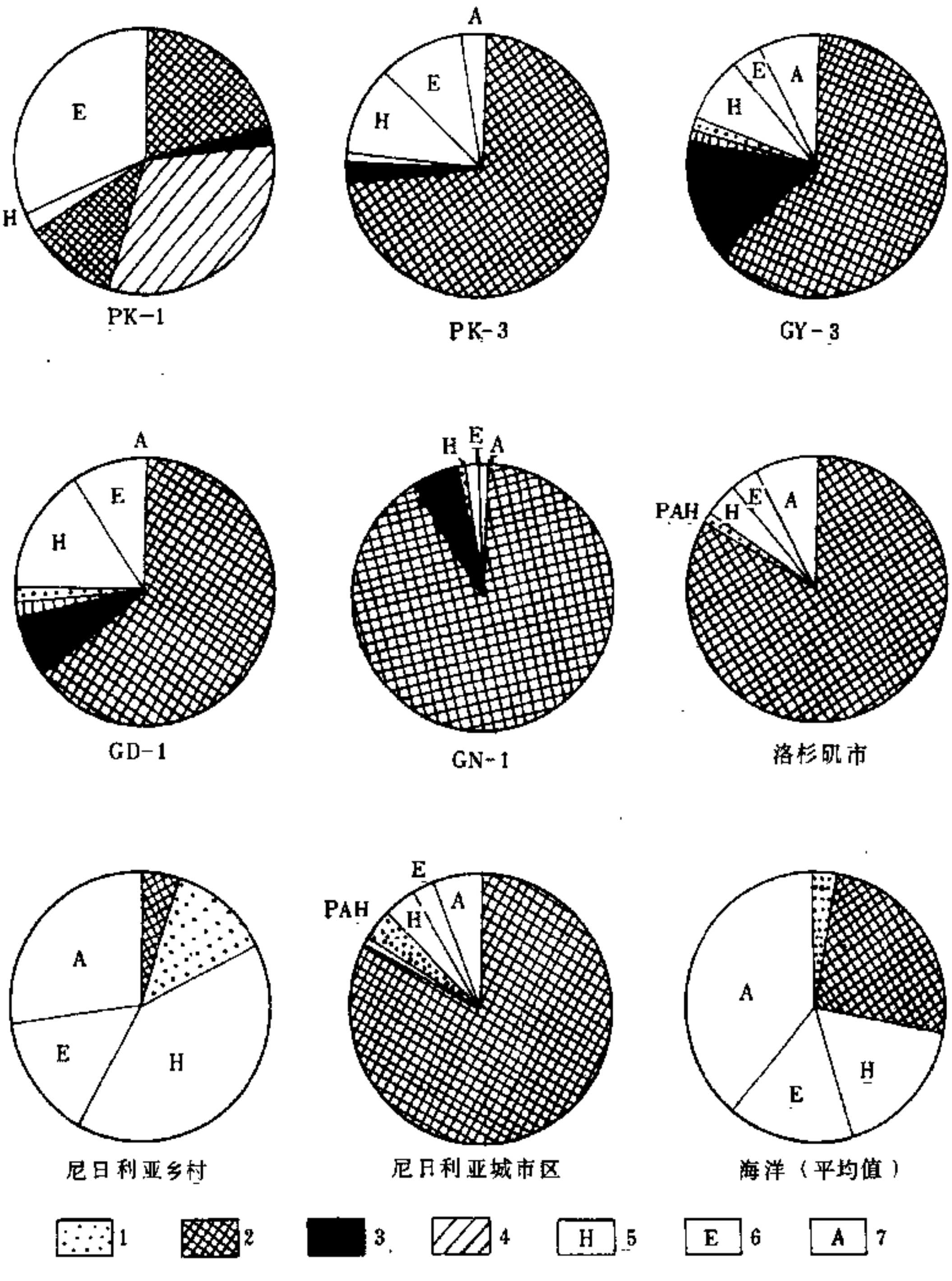


图9.15　国内外一些城市大气飘尘类脂质组成和来源的比较

1 微生物成分；2 热成熟组分（石油残余物）；3 多环芳烃；

4 烟雾；5 烃类；6 酯和酮；7 醇；PK 北京；GY 贵阳；GD 和 GN 广州

在美国西部大气飘尘中未检出过，虽然那里有木材燃烧的产物，表明煤是它的最可能来源（Simoneit，1984[145]；Simoneit 和 Mazurek，1982[146]）。热转变分子标志物，如惹烯和其它二萜类衍生物是针叶树烟雾的生物标志化合物，它们代表了木材的高温燃烧产物。此

外，还检出了含氧多环芳烃或多环芳酮（见表9.10），这些化合物常常存在于燃烧排放物中，如柴油废气等。图9.14对比了国内外一些城市大气飘尘类脂质的组成和成因特征。由图9.15可见，中国一些城市大气飘尘类脂物主要是维管植物蜡或残余物、化石燃料(煤，石油等)污染物以及少量木材燃烧和微生物残骸。中国大气飘尘中的植物蜡组成与它们的植物源相关，并主要含正烷烃(奇碳优势，C_{20}～C_{32})以及少量正脂肪酸(偶碳优势，C_{20}～C_{33})、正脂肪-2-酮(奇碳优势，C_{23}～C_{33})和分子标志物(三萜类及植物甾醇)。三萜醇和三萜酮是大气飘尘极性馏分的主要成分，主要含有α和β香树素和无羁酮。这些化合物证实了区域性的高等植物蜡来源。

多环芳烃和含氧多环芳烃以相当高的浓度出现在大气飘尘中，它们主要来源于化石燃料，特别是煤的燃烧，汽车尾气的排放以及木材的燃烧。大气飘尘中检出的藿烷，甾烷，β-胡萝卜烷和伽马蜡烷证明了石油和地质来源的输入。

参 考 文 献

[1] 陈军红、傅家谟、盛国英等，1990，四环三萜烷的一个新系列生物标志物——羊毛甾烷（C_{30}-C_{32}），中国科学B辑，6，632～638。

[2] 陈丕济，1985，碳酸盐岩生油地化中几个问题的评述，石油实验地质，7（1），3～12。

[3] 陈庆年、贾蓉芬、刘德汉，1987，中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放实验室年报（1986），145～158，贵州人民出版社，贵阳。

[4] 陈义贤、黄永松，1988，检出于重油中的25-降藿烷系列化合物，中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放实验室年报，70～76，贵州人民出版社。贵阳。

[5] 戴金星，1980，我国煤系地层含气性的初步研究，石油学报，1（4），27～37。

[6] 范德廉等，1973，某地下寒武统含钼多元素黑色岩系的岩石学及地球化学特征，地球化学，3，143～164。

[7] 傅家谟、陈德玉、刘德汉等，1985，茂名油页岩中生物输入的标志化合物，地球化学，99～113。

[8] 傅家谟、贾蓉芬，1984，碳酸盐分散有机质的基本存在形式、演化特征与碳酸盐地层油气评价，地球化学，1，1～9。

[9] 傅家谟、贾蓉芬、刘德汉等，1989，碳酸盐有机地球化学，203，科学出版社，北京。

[10] 傅家谟、刘德汉，1982，碳酸盐岩有机质演化特征与油气评价，石油学报，1，1～9。

[11] 傅家谟、刘德汉，1983，有机质演化与沉积矿床成因（Ⅱ），煤成烃类与层控矿床，沉积学报，4，15～28。

[12] 傅家谟、刘德汉、盛国英，1990，煤成烃地球化学，371，科学出版社，北京。

[13] 傅家谟、盛国英，1987，从分子有机地球化学观点探讨我国的大型自然硫矿床成因，沉积学报，5（3），96～104。

[14] 傅家谟、盛国英，1989，分子有机地球化学研究取得的重要进展——中英合作结硕果，国际科技合作，6，37～39。

[15] 傅家谟、盛国英，1991，中国陆相原油的成因和生物标志物组成特征，沉积学报（有机地球化学国家重点实验室专辑），1～8。

[16] 傅家谟、盛国英、张德玉等，1987，一种可能的生油母质——泥炭藓煤的有机地球化学特征，地球化学，1，1～9。

[17] 傅家谟、盛国英、江继纲，1985，膏盐沉积盆地形成的未成熟石油，石油与天然气地质，6（2），150～158。

[18] 傅家谟、盛国英、刘德汉，1987，煤成油母质的某些地球化学特征，有机地球化学论文集（中国地质学会石油地质专业委员会编），15～26，地质出版社，北京。

[19] 傅家谟、盛国英、刘德汉，1987，我国某些煤成油母质的生物标志物组成特征，中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放研究实验室研究年报（1986），32～49，贵州人民出版社，贵阳。

[20] 傅家谟、史继扬，1975，石油演化理论与实践（I）：石油演化的机理与石油演化阶段，地球化学，**2**，87～104。

[21] 傅家谟、史继扬，1977，石油演化理论与实践（II）：石油演化的模型和石油演化的实践意义，地球化学，87～104。

[22] 韩世庆、王守德、胡维元，1982，黔东麻江古油藏的发现及其地质意义，石油与天然气地质，**3**（4），316～326。

[23] 郝石生，1984，对碳酸盐岩生油岩的有机质丰度及其演化特征的讨论，石油实验地质，**6**，1。

[24] 黄第藩、李晋超、周翥虹等，1984，陆相有机质演化和成烃机理，石油工业出版社，北京。

[25] 黄籍中、张子枢，1982，四川盆地阳新统天然气的成因，石油勘探与开发，1，12～15。

[26] 黄永松、傅家谟、盛国英等，1991，高蜡原油及其生油岩中新生物标志物——α雪松烯，地球化学，**3**，276～282。

[27] 江继纲、盛国英、傅家谟，1988，膏盐沉积盆地中未成熟高硫原油的发现及意义，石油实验地质，**4**，337～343。

[28] 姜乃煌、尚慧芸、贾凤英等，1984，γ羽扇烷及其地球化学意义，地质地球化学，**2**，58～60。

[29] 蒋助生，1983，克拉玛依原油中的类胡萝卜烷及其地球化学特征，石油与天然气地质，**4**（2），151～159。

[30] 蒋助生，1986，克拉玛依原油中的降解甾烷和萜烷，有机地球化学和陆相生油，73～82，石油工业出版社，北京。

[31] 李任伟，1988，分子化石指标在中国东部盆地古环境分析中的应用，沉积学报，**6**（4），108～119。

[32] 刘宝泉、贾蓉芬、梁狄刚等，1984，华北地区中上元古界-下元古界海相碳酸盐生油研究，华北油田勘探开发研究报告集（7），1～36。

[33] 刘崇禧，1983，我国中新生代陆相盆地油田水文地球化学特征与油气聚集的关系，石油勘探与开发，**10**（2），39～43。

[34] 刘崇禧、张学全，1984，油田水中可溶气态烃的组成与含量的地球化学意义，石油勘探与开发，**11**（2），37～43。

[35] 刘德汉、周中毅、贾蓉芬等，1982，碳酸盐生油岩中沥青变质程度和沥青热变质实验，**3**，237～243。

[36] 卢松年、李伟民、何伟等，1987，中国某些稠油中的生物标志化合物，中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放实验室年报（1986），20～31，贵州人民出版社，贵阳。

[37] 陆杰、张秀仪、盛国英等，1987，一种特殊的II型干酪根——泥炭藓煤的煤岩学和有机地球化学特征，中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放实验室年报（1986），136～144，贵州人民出版社，贵阳。

[38] 陆杰、张秀仪、盛国英等，1988，一种良好的煤成油、煤成气的母质类型——泥炭藓煤热模拟有机地球化学特征，中国科学B辑，**9**，995～1001。

[39] 彭平安、傅家谟、盛国英等，1989，膏盐沉积环境浅成烃的有机地球化学特征，中国科学B辑，**1**，84～92。

[40] 彭平安、傅家谟、盛国英等，1991，湖盆沉积环境与卟啉化合物的分布，石油与天然气地质，**12**（2），125～135。

[41] 尚慧芸、姜乃煌，1983，陆相沉积盆地指相生物标记物及分子参数，沉积学报，**1**（1），107～115。

[42] 尚慧芸，徐伟民，1986，句容拗陷海相原油地球化学特征，大庆石油地质与开发，**5**（1），20～26。

[43] 沈平、申岐祥、王先彬，1984，同位素、吸附烃研究与气源对比，沉积学和有机地球化学学术会议论文选集，234～249，科学出版社，北京。

[44] 盛国英、傅家谟、Eglinton，G. 等，1986，膏盐盆地高硫原油中的长链烷基噻吩类化合物，地球化学，**2**，138～146。

[45] 盛国英、傅家谟、Brassell，S. C. 等，1987，膏盐盆地高硫原油芳烃馏分中特征性标志化合物的检出，中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放实验室年报（1986），50～54，贵州人民出版社，贵阳。

[46] 盛国英、傅家谟、江继纲等，1987，原油和生油岩中脱烃基维生素E的发现及意义，中国科学（B辑），**4**，423～428。

[47] 盛国英、傅家谟、刘德汉等，1991，富含于一种泥盆纪角质残质煤中的四环二萜烷，石油与天然气地质，

3, 107～116.

[48] 盛国英、傅家谟、彭平安、陈军红，1991，我国陆相沉积物生物标志物研究最新进展，有机地球化学国家重点实验室研究年报（1989～1990），66～77。

[49] 盛国英、傅家谟、彭平安等，1990，陆相高有机硫未成熟生油岩的异常生物标志物组成及其地球化学意义探讨，中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放实验室年报（1988），15～25，科学出版社，北京。

[50] 盛国英、周中毅、蒋助生，1986，克拉玛依原油中的生物标记物及其地球化学意义，有机地球化学和陆相生油，83～93，石油工业出版社，北京。

[51] 施继锡、傅家谟、李本超等，1987，矿物包裹体在碳酸岩区油气评价中的意义，沉积学报，**1**，86～93。

[52] 史继扬、A.S.麦坎任、G.埃格林顿等，1982，胜利油田原油和生油岩中的标志化合物及其应用，地球化学，**1**，4～19。

[53] 涂光炽，1983，对比油气成矿和某些活泼元素的成矿，中国科学院地球化学研究所年报（1982～1983），3～5，贵州人民出版社，贵阳。

[54] 涂光炽，1988，中国层控矿床地球化学，第三卷，科学出版社，北京。

[55] 涂光炽等，1984，中国层控矿床地球化学，第一卷，科学出版社，北京。

[56] 汪本善、盛国英、粟能先等，1975，正烷烃在石油地球化学中的作用，地球化学，**4**，258～272。

[57] 汪燮卿、李科、郎纽赤，1980，中国某些盆地的生油岩和原油中的生物标记化合物，石油学报，**1**，52～62。

[58] 王涵云、杨天宇，1986，有机地球化学文集，159～167，科学出版社，北京。

[59] 王忠然、刘淑珍、张振才等，1983，单芳香甾烷的GC/MS鉴定及其在石油勘探中的应用，沉积学报，1（1），96～106。

[60] 徐芬芳、盛国英、傅家谟等，1985，膏盐环境原油中一种新的脱氧叶红初卟啉（C_{32}DPEP），地球化学，**4**，358～362。

[61] 徐永昌、王先彬、吴仁铭等，1979，天然气中稀有气体同位素，地球化学，**4**，271～282。

[62] 许家友、盛国英、傅家谟等，1991，应用数理统计新方法研究地质体中有机含硫化合物（Ⅰ），方法部分，中国科学，**1**，1～12。

[63] 叶连俊，1963，外生矿床陆源汲取成矿论，地质科学，**2**，67～87。

[64] 曾宪章、张振才、陈猷忠，1981，饶阳凹陷原油和生油岩中的生物标志物，华北石油勘探开发研究院报告集，**4**，80～98。

[65] 张丽洁、汪本善、邢福健等，1990，泌阳凹陷羊毛甾烷的检出及其意义初探，中国科学B辑，**1**，69～76。

[66] 中国科学院地球化学研究所有机地球化学与沉积学研究室，1982，有机地球化学，354，科学出版社，北京。

[67] 周中毅、贾蓉芬，1974，碳酸盐岩生油岩的有机地球化学、岩石学特征，地球化学，**4**，278～298。

[68] 周中毅、叶继荪、盛国英等，1983，碳酸盐矿物的包裹体有机质及其生油意义，地球化学，**1**，1～9。

[69] 朱家蔚、徐永昌、申建中等，1984，东濮凹陷天然气氩同位素特征煤成气判识，科学通报，**1**，41～44。

[70] Anderson, G. M., 1973, The hydrothermal transport and deposition of galena and sphalerite near 100℃, Econ. Geol., **68**, 1～25.

[71] Anderson, G. M., 1975, Precipitation of Mississippi Valley Type ores, Econ. Geol., **70**, 937～942.

[72] Blumer, M. and Snyder, W. D., 1965, Isoprenoid hydrocarbons in recent sediments: Presence of pristane and probable absence of phytane, Science, **150**, 1588.

[73] Blumer, M., guillard, R. R. L. and Chase, T., 1971, Hydrocabons of Marine Phytoplankton, J. Mar Biol., **8**, 183.

[74] Boon, J. J., Ripstra, W. I. C., de Lange, F., et al., 1987, Black Sea Sterol: A Molecular Fossil for Dinoflagellate Blooms, Nature, **277**, 125～127.

[75] Brassell, S. C., Eglinton, G. and Maxwell, J. R., 1983, The Geochemistry of Terpenoids and Steroids, Biochemical Society Transactions, 603rd Meeting, Liverpool, **11**, 575～596.

[76] Brassell, S. C., Eglinton, G., Maxwell, J. R., et al., 1978, Natural background of alkanes in the aquatic environment, in: Hutzinger, O., Van Lelyveld, I. H. and B. C. J. Zoeteman (Editors), Aguatic Pollutants. Pergamon Press, Oxford, 69～86.

[77] Brassell, S. C., Sheng Guoying, Fu Jiamo et al., 1988, Biological Markers in Lacustrine Chinese Oil Shales, in: Keltsm K. A. and Talbot, M. (eds), Lacustrine Petroleum Source Rocks, Blackwells, Oxford, 299～308.

[78] Caldicott, A. B. and Eglinton, G., 1973, Surface Waxes, in: Miller, L. P. (ed.), Phytochemistry, 3. Inorganic Elements and Special Groups of Chemicals. Van Nostrand Reinhold, N. Y., 162.

[79] Carothers, W. W. and Kharaka, 1980, Stable carbon isotopes of HCO_3 in oil-field water-implications for the origin of CO_2, Geochim. Cosmochim. Acta, **44**, 323～332.

[80] Cassani, F. and Eglinton, G., 1986, Organic geochemistry of Venezuelan extra-heavyoils. 1. Pyrolysis of asphaltenes: Atechnique for the correlation and maturity evaluation of crude oils, ibid., 56, 167～183.

[81] Chen J. H., Philip, R. P., Fu J. M. et al., 1989, The occurrence and identification of C_{30}-C_{32} lanostanes: A novel series of tetracylic triterpenoids hydrocarbons, Geochim Cosmochim. Acta, **53**, 2775～2779.

[82] Connan, J., 1977, Relationship between oil and ore in the Saint-Privace barite deposition, Lodeve basin, France. Forum on oil and ore in sediments, Imperial College, London, Proc., 167～187.

[83] De Rosa, M. A., Gambacorta, A., Nicolaus, B., et al., 1983, A C_{25}, C_{25} diether core lipid from Archaebacterial haloalkaliphiles, Journal of General Microbiology, **129**, 2333～2337.

[84] Didyk, B. M., Simoneit, B. R. T., Brassell, S. C. et al., 1978, Organic Geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation, Nature, **272**, 216～222.

[85] Eglinton, G., Hamilton, R. J., Raphael, R. A. et al., 1962, Hydrocarbon constituents of the wax coatings of plant leaves: A taconomic survey, Nature, **193**, 739～742.

[86] Ensminger, A., 1977, Evolution de composes polycyliques sedimentaires, Ph. D. Thesis, Universite Louis Pasteur, Strabourg, 195.

[87] Fan Pu, Wang Tieguan and Swain, F. M., 1985, Geochemical characteristics of crude oils and source beds in different continental facies of four oil-bearing basins, China. In: 12th IMOG (abstr.) EAOG, 155.

[88] Fu Jiamo and Sheng Guoying, 1986, Organic geochemical charcteristics of majortype sedimentary formations of oil and gas-bearing basins in China, In Advances in Science of China-Earth Sciences, 1 (edited by Tu Guangchi), 251～286, Science Press, Beijing.

[89] Fu Jiamo and Sheng Guoying, 1989, Biological marker composition of typical source rocks and related crude oils of terrestrial origin in the People's Republic of China: a review, Applied geochemistry, **4**, 13～22.

[90] Fu Jiamo, Sheng Guoying and Liu Dehan, 1988, Organic geochemical characteristics of major types of terrestrial petroleum source rock in China, In Lacuatrine Source Rocks (edited by Kelts K., Fleet A. J. and Talbot M.), Blackwells, Oxford. Geological Society Special Publication. 4, 277～289.

[91] Fu Jiamo, Sheng Guoying, Chen Deyu et al., 1987, Geochemical chaaracteristics of sphagnum brown coal——A possible oil-generating precursor, Geochemistry Sinica, 289～296.

[92] Fu Jiamo, Sheng Guoying, Liu Dehan et al., 1988, A biological marker study of a Tertiary sphagnum coal from Yunnan Provinec, The People's Republic of China, In: Advances in biomarker compounds (ed. By Yen T. F.), 383～407.

[93] Fu Jiamo, 1980, Some characteristics of the evolution of organic matter in carbonate formations, In: Advances in organic geochemistry 1979 (ed. by Douglas A.G. & Maxwell, J. R.), 39～50, Pergamon Press, Oxford..

[94] Fu Jiamo, Sheng Guoying, Peng Pingan et al., 1991, The major types of terrestrial source rocks and the pecularities of biological marker composition of terrestrial oils on China. Journal of Southeast Asian Earth Sciences, **5**, 1～4, 167～174.

[95] Fu Jiamo, Sheng Guoying, Xu Jiayou et al., 1990, application of biological markers in the assessment of

palaeoenvironments of Chinese non-marine sediments. In Advances in Organic Geochemistry 1989, Org. Geochem., **16**, 4～6, 769～779.

[96] Gearing, P., Geating, J. M. m Lytle, T. F. et al., 1976, Hydrocarbons in 60 northeast Gulf of Mexico shelf sediments: a preliminary survey, Geochim. Cosmochim. Acta, **40**, 1005～1017.

[97] Gelpi, E., Schneider, H., Mann, J. et at., 1970, Hydrocarbons of geochemical sinificance in microscopic algae, Phytochemistry, **9**, 603～612.

[98] Giordano, T. H. and Barnes, H. L., 1981, Lead transport in Mississippi Valley Type ore solutions, Econ. Geol., 80, 96～106.

[99] Giordano, T. H., 1978, Dissolution and precipitation of lead sulfide in hydrothermal solutions and the point defect chemistry of galena, Unpub. Ph. D. thesis. University Park. The University of Pennsylvania, 153.

[100] Giordano, T. H., 1985, A preliminary evaluation of organic ligends and metalorganic complexing in Mississippi Valley Type ore solutions, Econ. Geol., **80**, 96～106.

[101] Hall, P. B. and Dauglas, A. G., 1983, The distribution of cyclic alkanes in two lacustrine deposits, In: M. Bjoroy et al. (Editors), Advances in Orgainc Geochemistry 1981, John Wiley and Sons, Chinester, 576～587.

[102] Hills, I. R., Whitehead, E. V., Anders, D. E., et al., 1966, An optically active triterpane, gammacerane in Green River, Colorado, Oil Shale Bitumen, J. Chem. Soc. Chem. Commun, 752～754.

[103] Hoffman, C. F., Mackenzie, A. S., Lewis, C. A., et al., 1984, A biological marker study of coals, shales and oils from the Mahakam Delta, Kalimantan, Indonesia, Chem. Geol., **42**, 1～23.

[104] Huang Yongsong, Geng Ansong, Fu Jiamo et al., 1992, The investigation of characteristics of biomarker assemblages and their precursors in Damintun ultrahigh wax oils and related source rocks, Org. Geochem., **19**, 1～3, 29～39.

[105] Huang, W. Y., and Meischeim, W. G., 1979, Sterols as ecological indicators, Geochim. Cosmochim. Acta, **43**, 739～745.

[106] Jiang Zhusheng, Fowler, M. C., Lewis, C. A. et al., 1990, Polycyclic alkanes in a biodegraded oil from the Kelamayi oilfield, northwestern China, Org, . Geochem., **15** (1), 35～46.

[107] Jiang, Z. S. and Fowler, M. G., 1986, Carotenoid ——derived alkanes in oils from northwestern China, in: Leythaeuser, D. and Rullkotter, J. (eds), Advances in Organic Geochemistry 1985, Org. Geochem., **10**, 831～839, Pergamon Press, Oxford.

[108] Korfmacher, W. A., Natush, D. F. S., Taylor, D. R., et al., 1980, Oxidative transformations of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on coal fly ash, Science, **207**, 763～765.

[109] Lane, D. A., 1989, The fate of polycyclic aromatic compounds in the atmosphere and during sampling, in: Tuan Vo Dinh (ed.), Chemical Analysis of Polycyclic Aromatic Compounds. Chemical Analysis, **101**, 31～58, Jonh Wiley, New York.

[110] Leythaeuser, D. and Schwarzkopt, Th., 1986, the pristane/n-heptadecane ratio as an indicator for recognition of hydrocarbon migration effects, in: Leythaeuser, D. and Rullkotter, J. (eds), Advances in Organic Geochemistry 1985, Org. Geochem., 10, 191～197, Pergamon Press, Oxford.

[111] Mackenzie, A. S., Brassell, S. C., Eglinton, G. and Maxwell, J. R., 1982, Chemical Fossils: The Geological Fate of Steroids, Science, 217, 491～504.

[112] Mackenzie, A. S. and Mackenzie, D., 1983, Isomerization and Aromatization of Hytdrocarbons in sedimentary basins formed by Extension. Geol. Mag., 120, 417～470.

[113] Mackenzie, A. S., Patience, R. L., Maxwell, J. R., et al., 1980, Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France I. Changes in the configuration of the acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes, Geochim. Cosmochim. Acta, **44**, 1709～1721.

[114] MacQueen, R. W. and Powell, T. G., 1983, Organic geochemistry of the Pine Point lead-zinc ore field and region, Northeast Territories, Canada, Econ. Geol., 78, 1～25.

[115] Mckirdy, D. M., Cox, R. E., Volkman, J. K. and Howell, V. J., 1986, Botryococcane in a New Class of Non-marine Crude oils, Nature, 320, 57～59.

[116] Mello, M. R., Gaglianone, P. C., Brassell, S. C., et al., 1988, Geochemical and biological marker assessment of depositional environment using Brazilian offshore oils, Mar. Pet. Geol., 6, 205～223.

[117] Metzger P. and Casadevall E., 1983, Structure de trois nouveaux "Botryococcenes: synthetises par une souche de Botryococcus braunii cultivee en laboratorie", Tetrahedron Lett., 24, 4013～4016.

[118] Metzger P., Casadevall E., Pouet M. J. et al., 1985, Structures of some botryococcenes: branched hydrocarbons from the B-race of the green alga botryococcus braunii, Phytochem., 2995～3002.

[119] Moldowan J. M. and Seifert W. K., 1980, First discovery of botryococcane in petroleum. J. Chem. Soc., Chem. Commun, 912～914.

[120] Moldowan, J. M., Seifert, W. K. and Gallegos, Ej. J., 1985, Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks, Am. Ass. Pet. Geol. Bull., **69**, 1255～1268.

[121] Noble, R. A., Alexander, R., Kagi, R. I. et al., 1985a, Tetracyclic diterpenoid hydrocarbons in some Australian coals, sediments and crude oils. Geochim et Cosmochim. Acta, **49**, 2141～2147.

[122] Noble, R. A., Alexander, R., Kagi, R. I. et al., 1986, Identification of some diterpenoid hydrocarbons in petroleum, In: Advances in Organic Geochemistry 1985 (eds: by Leythaeuser, D. and Rullkotter, J.), Org. Geochem., **10**, 825～829.

[123] Noble, R., Knox, J., Alexander et al., 1985b, Identification of tetracyclic diterpene hydrocarbons in Australian crude oils and sediments, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 32～33.

[124] Ohle, E. L., 1980, Some considerations in determining the origin of ore deposits of the Mississippi Valley— Part II, Econ. Geol., **75**, 161～172.

[125] Palacas, J. G., Anders, D. E. and King, J. D., 1984, South Florida Basin——a prime example of carbonate source rocks of petroleum, In: Petroleum Geochemistry and source rock potential of carbonate rocks (ed. by Palacas J. G.), AAPG Studies Geol., **18**, 71～96.

[126] Peng Ping'an, G. Eglinton, Fu Jiamo et al., 1992a, Biological markers in Chinese ancient sediments (Ⅰ) Geoporphyrins, Energy & Fuels, 6, 215～225.

[127] Peng Ping'an, G. Eglinton, Fu Jiamo et al., 1992b, Biological markers in Chinese ancient sediments——II Alkanes, cycloalkanes, and geoporphyrins in Paleoenvironment assesment, Energy & fuels, **6**, 225～235.

[128] Powell, T. G. and Snowdon, L. R., 1983, A composite hydrocarbon generation model, Erdol Kohle, **36**, 163～170.

[129] Powell, T. G., and Macqueen, 1984, Precipitation of sulfide ores and organic matter: sulfate reactions at Pine Point, Canada. Science, **224**, 63～66.

[130] Prahl, F. G., Eglinton, G., Corner, E. D. S. et al., 1985, Faecal lipids released by fish feeding on zooplankton, J. Mar. Biol., **65**, 547～560.

[131] Pratt, L. M., 1984, Influence of paleoenvironmental factors on preservation of organic matter in middle Cretaceous Greenhorn Formation, Pueblo, Colorado, Am. Assoc. Pet. Geo. Bull., **68**, 1146～1159.

[132] Richard, D. T., 1975, 与瑞典莱斯瓦尔铅锌矿伴生的烃类，沉积矿床有机地球化学译文集（1983），196～197，科学出版社，北京。

[133] Risatti, J. B., Rowland, S. J., Yonm D. A. et al., 1984, Stereochemical studies of a cyclic isoprenoids: XII. Lipids of methnogenic bacteria and possible contributions to sediments, in: Schenck, P. A., de Leeuw, J. W. and Lijimbach, G. W. M. (eds), Advances in Organic Geochemistry 1983, Org. Geochem., **6**, 93～104, Pergamon Press, Oxford.

[134] Robinson, N., Eglinton, G., Brassel, S. C., et al., 1984, dinoflagellate origin for sedimentary 4-methylsteroid and 5(H)-stanols, Nature, 308, 439～442.

[135] Rowland, A. J., Yon, D. A., Lewis, C. A. et al., 1985, Occurrence of 2, 6, 10-trimethyl-7-(3-methyl-

butyl)-dodecane and related hydrocarbon in the green alga *Enteromorpha prolifera* and sediments, Organic Geochem., **8**, 207～213.

[136] Rubinstein, I., Sieskind, O. and Alvrecht, P., 1975, Rearranged Sterenes in a shale: Occurrence and simulated formation. J. Chem. Soc., Perkin Trans., **1**, 1833～1836.

[137] Saxby, J. D., 1973, Diagenesis of metal -organic complexes in sediments, formation of sulfides from cystine complexes, Chem. Geol., **12**, 241～248.

[138] Saxby, J. D., 1977, The significance of organic matter in ore genesis. In: Hand book of Strata-bound and Stratiform Ore Deposits, Vol. H, ed. by Wolfm K. H., 111～129, Oxford.

[139] Seifert, W. K. and Moldowan, J. M., 1980, The effect of thermal stress on source rock quality as measured by hopane stereochemistry. In: Douglas, A. G. and Maxwell, J. R. (eds), Advances in Organic Geochemistry 1979, Org. Geochem., 229～237, Pergamon Press, Oxford.

[140] Seifert, W. K., Carlsonm R. M. K. and Moldowan, J. M., 1983, Geomimetic synthesis, structure assignment, and geochemical correlation application of monoaromatized petroleum steroids, in: Phytosterols. In: Bjorφy, M., et al. (eds), Advances in Organic Geochemistry 1981, 710～724, John Wiley, Chichester.

[141] Sheng Guooying, Fan Shanfa, Liu Dehan, et al., 1980, The Geochemistry of N-alkanes with an Even-odd Predominance. In: Douglas, A. G. and Maxwell, J. F. (eds.), Advances in Organic Geochemistry 1979, 115～123, Pergamon Press, Oxford.

[142] Sheng Guoying, Fu Jiamo, Zhang Jian, et al., 1991, Preliminary study of extractable organic matter in aerosols from Beijing and Guiyang, China, in: Berthelin, J. and Bauld, J. (eds.), Diversity of Environmental Biogeochemistry, Elsevier Science, 77～85, Amsterdam.

[143] Sheng Guoying, Fu Jiamo, Jiang Jigang et al., 1987, Discovery of dehydroxy tocopherol in crude oils and source rocks, and its significance, Scientia Sinica, series B, 1338～1344.

[144] Shi Jiyang, Mackenze, A. S., Alexander, R., et al., 1982, A biological marker investigation of petroleums and shales from the shengli oilfield, The People's Republic of China. Chem. Geol., **35**, 1～31.

[145] Simoneit, B. R. T., 1984, Organic matter of the troposphere: III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States. Atmospheric Environment, **18**, 51～67.

[146] Simoneit, B. R. T. and Mazurek, M. A., 1982, Organic matter of the troposphere: II. Nature background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States, Atmospheric Environment, **16**, 2139～2159.

[147] Simoneit, B. R. T., Mazurek, M. A. and Reed, W. E., 1983, Characterization of organic matter in aerosols over rural sites: Phytosterols. In: Bjorφy, M., et al. (eds), Advances in Organic Geochemistry 1981, 335～361, John Wiley, Chichester.

[148] Simoneit, B. R. T., Sheng Guoying, Chen Xiaojing, et al., 1991, Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from Urban Areas on China, Atmospheric Environment, **25A**(10), 2111～2129.

[149] Sinninghe, J. S., Ten Haven, H. L., de Leeuw, J. W. et al., 1986, Organic geochemical studies of a messinian evaporitic basin, northern apennines (Italy) II: isoprenoid and n-alkyl thiophenes, In: Advances in Organic Geochemistry 1985, ed. by Leythaueser D. and Rullkotter J., 775～805, Pergamon Press, Oxford.

[150] Stach, E., 1975, Textbook of coal petrogy, Gebuder Borntraeger, Belin, Stuttgart.

[151] Sverjensky, D. A., 1984, Oil-field brines as ore-forming solutions. Econ. Geol., **79**, 23～37.

[152] Ten Haven, H. L., de Leeuw, J. W. and Schenck, P. A., 1985, Organic geochemical studies of a Messinian Ebaporitic Basin, Northern Apennines (Italy): I. Hydrocarbon biological markers for a hypersaline environment, Geochim. Cosmochim. Acta, **49**, 2181～2191.

[153] Tissot, B. P. and Welte, D. H., 1978, Petroleum formation and occurrence. New York, Springen Verlag,

538.

[154] Tissot, B. P., Pelet, R., Rouchache, J. and Combaz, A., 1977, Alkanes as geochemical fossils indicators of geological environment, in Campos, R. and Goni, J. (eds), Advances in Organic Geochemistry 1975, ENADIMSA, Madrid, 117～154.

[155] Volkman, J. K., 1986, A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter, Org. Geochem., **9** (1), 83～99.

[156] Wardroper, A. M. K., Brassell, S. C., Thomson, I. D., et at., 1981, Specific acyclic isoprenoids as biological markers of methanogenic bacteria in marine sediments. Nature, **290**, 693～696.

[157] Wang Tieguan, Fan Pu and Swain, F. M., 1988, Geochemical characteristics of crude oils and source beds in different continental facies od four oil-bearing basins, China. In: International Conference on Lacustrine Petroleum Source Rocksm 1985, (Eds. By Fleet, A. J. Kelts, K and Talbot, M. R.), 309～326.

[158] Waples, D. W., Haug, P. and Welte, D. H., 1974, Occurrence of a regular C_{25} isoprenoid hydrocarbon in Tertiary sediments representing a Lagoonal-Type, Saline Environment, Geochim. Cosmochim. Acta, **38**, 381～387.

[159] Willey, L. M., Kharka, Y. K., Presser, T. S., et al., 1975, Short chain aliphatic acid anions in oil-field brine and their contribution to the measured alkalinith. Geochim. Cosmochim. Acta, **39**, 170～171.

[160] Wolff, G. A., Lamb, N. A. and Maxwell, J. R., 1986a, The origin and fate of 4-methylateroid hydrocarbons: II, Dehydraion of stanols and occurrence of C_{30}4-methyl steranes, in: Leythaeuser, D. and Rullkotter, J. (eds), Advances in Organic Geochemistry 1985, Org. Geochem., **10**, 965～974, Pergamon Press, Oxford.

[161] Wolff, G. A., Peakman, T. M. and Maxwell, J. R., 1986b, The Origin and fate of 4-methylateroid hydrocarbons: I, 4-methylsterenes, Geochim. Cosmochim. Acta, **50**, 335～342.

[162] Yon D. A., Maxwell, J. R., and Ryback, G., 1982, 2, 6, 10-Trimethyl-7- (3-methybutyl) -dodecane, a novel sedimentary biological marker compound, Tetrahedron Lett., **23**, 2143～2146.

[163] Манскал, С. М. и Прозлова, Р. Л., 1964, Геохимия органического вещестова, Изд. Наука, Москва.

第十章　环境地球化学

第一节　环境地球化学的出现与发展

一、环境地球化学与生物地球化学

环境地球化学是20世纪60年代兴起的一门新的研究领域，它是研究人类赖以生存的地球环境的化学组成、化学作用、化学演化与人类相互关系的科学。这种关系主要是指两方面的内容：一是原生环境的地球化学性质与植物、动物和人体健康的关系；二是人类活动对环境的化学组成、化学作用、化学演化的影响及其环境效应[2,3]。环境地球化学与生物地球化学有密切关系，在研究内容上也有某些重叠，在现代文献中，在一些场合下甚至把生物地球化学和环境地球化学等同使用。原因在于环境地球化学是生物地球化学的发展，环境地球化学是在生物地球化学的基础上发展起来的。这既体现在学术思想的继承和发展方面，也同时体现在研究对象、研究内容以及研究的方法和手段的扩大和更新等方面。对此，通过对环境地球化学发展历史的简略回顾可以得到阐明。

众所周知，关于生物圈——地壳上充满生命的区域——这一概念是奥地利地质学家休斯于1875年首次提出的。在太阳系中，迄今为止，地球不同于其它行星的一个重要特征，就是存在生物。休斯在100多年前论述了地球中存在生命的部分成圈状分布在地球表面，这一思想显然具有极其重要的学术意义。但休斯未能对生物圈进行更多的研究，其学术思想也未能引起学术界的反响。直到1926年俄国的维尔纳茨基作了两次题为“生物圈”的讲演后，这一新的学术概念才引起人们广泛注意。在其后一系列著作中，维尔纳茨基进一步提出了活质的概念，认为活质是化学元素的一种特殊存在形式，是以有机体的重量、化学成分、能量和空间特性等方面表现出来的生物组合体；他还系统阐述了活质的化学成分、化学结构、活质能和质量守恒、活质的分布、循环及其地球化学意义。维尔纳茨基的上述工作奠定了生物地球化学学科的基础，生物地球化学作为一门新的分支学科发展起来。1938年维诺格拉多夫首次提出了生物地球化学省学说。所谓生物地球化学省是指地球上在化学元素含量水平方面不同于邻近区域，并因此引起该地区植物群落和动物群出现不同生物反应的地区。这一概念的提出为现代应用生物地球化学研究开辟了道路，有关植物和动物的地方性生长不良或地方性疾病与其生长的地球化学环境之间关系的研究蓬勃开展起来。

在社会经济和科学发展的这一阶段，生物圈还没有可能当成人类生存环境的一个重要组成部分来进行研究；生物地球化学的主要兴趣在研究微生物、植物和动物对地表元

素的分布、迁移和富集等过程所起的作用上，以及它们本身的成分、结构、形态和功能在不同生物地球化学省中的变异等方面；人与生物圈的相互作用还没有提升到重要的研究日程。但是，生物地球化学的基本学术思想的确包含了学科进一步发展的基础，孕育了新的学科生长点的萌芽。显然，当愈来愈多地揭示出生物与其生存的地球化学环境之间存在紧密的相互作用、相互影响的关系后，作为生物进化最高阶段的人与其生存环境之间关系的研究，也就自然地成了学科研究的下一个目标，并随着国际社会经济的发展，而逐步地开展起来。环境地球化学就是在这样的学科背景下，经过三个发展阶段而逐步形成和发展。

当然，生物地球化学学科本身的研究内容和概念也在发展。20 世纪 80 年代以来，由于全球环境变化研究的开展，生物圈的研究得到了空前的重视。人们认识到，生物圈或地球上这一单薄的生命层，是由碳、氧、氮、磷、硫等元素的全球生物地球化学循环来支撑和维持的（见图 10.1），在地球上任何一个地方，上述化学元素的数量和比例，都可

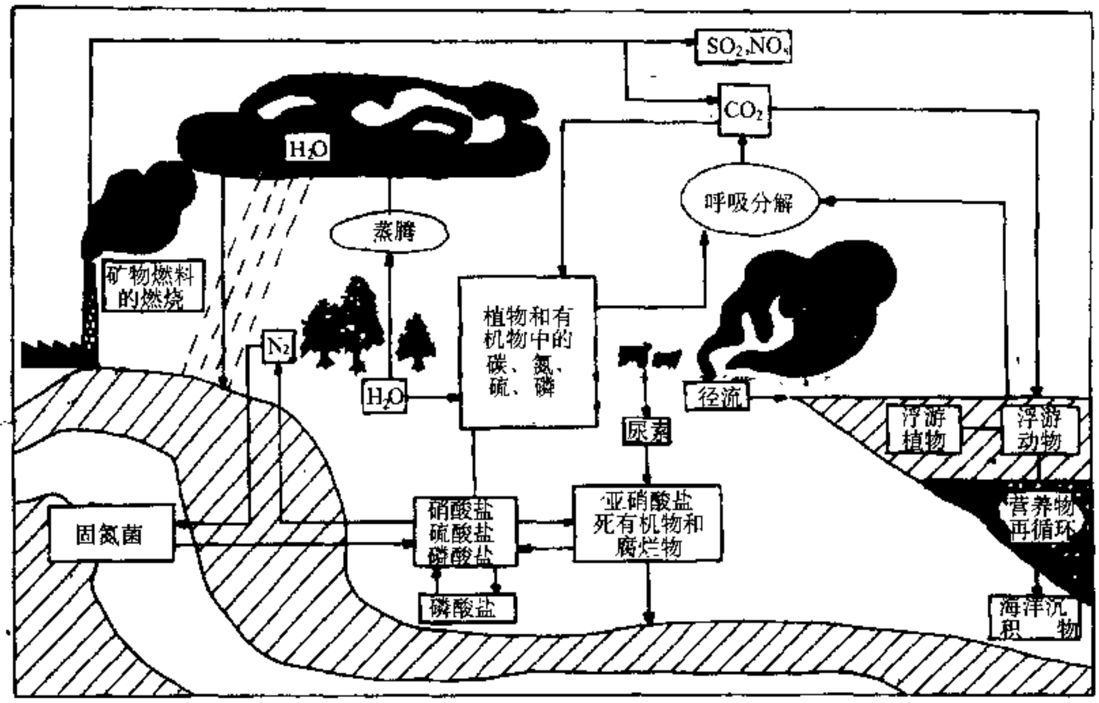


图 10.1 生物地球化学循环

关键元素（碳、氮、硫、磷及其它）在地球系统中的运动对维护生命至为关键[9]

构成生态系统发展的限制因素。由于碳、氧、氮、磷、硫（CONPS）等元素对生命是至关重要的关键元素，因此，有关这几个元素的地球化学循环当然都属于环境地球化学的研究内容，但通常又都特别称为生物地球化学循环。

二、环境地球化学的三个发展阶段

自 20 世纪 60 年代以来，环境地球化学的研究内容逐渐扩大，学术思想和研究体系

逐渐完善，大致经历了以下三个阶段：

1. 环境地球化学与健康研究

这一时期包含了20世纪60年代及以前时期，这时期研究工作的基本特征是以生物地球化学的思想作指导，把生物地球化学中关于地球化学环境与植物、动物健康关系的研究，进一步延伸到地球化学环境与人体健康关系研究方面来。事实上作为生物地球化学奠基人之一的维诺格拉多夫本人，在30年代就论述了前苏联赤塔州的乌罗夫病与缺钙的可能关系。这一时期的研究积累了相当丰富的观察资料，不同国家的科学工作者报道了许多种类的地方性疾病与岩石和土壤类型、地貌和植被状况，与饮水硬度和环境中常量和微量元素含量水平之间的相关性。其中，对饮水水质硬度与心血管病关系的研究[10]和中国克山病、大骨节病与地球化学环境关系的研究[8]，可能是这一时期两个最具深远影响的重大研究活动。先在英国和斯堪的纳维亚诸国，以后进一步在美国和加拿大及日本等世界其他地方都相继发现和验证的居民饮水硬度与心血管病发病率和死亡率呈负相关的规律，不仅为困扰医学界的心血管病病因研究提供了全新线索，而且确实带动了一系列有关地球化学环境与人体健康关系的研究工作，成为环境地球化学在西方国家出现的基础。

1963年11月，美国地质学会在纽约召开了一次“地质学和微量元素与营养的关系”学术讨论会，交流有关地球化学环境与植物、动物和人体健康关系的研究成果，并出版了专报；接着，1964年10月，美国地质学会与公共卫生学会一起联合发起了第二次会议；1964年12月，美国科学促进协会又举行了第三次学术讨论会。会议的频繁召开，显示了美国等西方国家科学界对这一新领域的浓厚兴趣。1968年12月一次很有意义的，以“环境地球化学与健康疾病”为主题的学术讨论会，在美国的达拉斯召开，“环境地球化学”这一术语在一个重要的学术会议的主题词中正式提出来。也正是在这次讨论会上，来自地球化学、化学、土壤学、地理学、流行病学、病理学、生物化学、营养学和牙科医学的科学家极力主张建立一个学术团体，把来自多学科的科学家团结起来，以便联系和发展共同的环境地球化学领域。1969年美国科学院地学部成立了一个“地球化学环境与健康和疾病”委员会，附属于美国全国地球化学委员会之下，作为美国科学院在环境地球化学与健康研究方面的牵头组织。在经过几年筹备后，于1972年6月13日，国际性的环境地球化学与健康协会（AEGH）在美国密苏里哥伦比亚大学举行了成立会，哈蒙菲尔博士（Hemphill）被选为第一任主席。1979年9月英国皇家学会成立了一个“环境地球化学与健康”组，负责审查开展英国环境地球化学与健康的研究状况，制定有关政策，团结环境地球化学工作者等。

与此同时，在地球的这一边，地球化学与健康的研究在中国也独立地开展起来。1968年在医学科学工作者的鼓励下，中国科学院地球化学研究所的一批科研人员与医学科学工作者合作，开始对一种死亡率极高的原因不明的心肌病——克山病，以及大骨节病进行地球化学环境调查。这次历史性的调查取得了三个重要成果：

1）首次发现克山病、大骨节病病区在中国大陆上的区域分布规律，病区从东北至西南呈宽带状分布于中国大陆外流和内流区域间的过渡地带，病区环境是一种陆相碎屑沉积岩发育、风化淋失严重的中低山前地区，多种元素淋失或化学活性降低。

2）从病区群众中发掘出利用卤碱（富含多种微量元素的硫酸镁混合物）治疗克山病、大骨节病的方法。

3）第一次注意到了病区羊等动物中发生有白肌病（一种已经查明的由于缺硒引起的动物心肌病）的伴生现象。

1971 年，在刘东生教授领导下，中国科学院地球化学研究所发表了两篇研究报告，即“克山病、大骨节病的地球化学环境和防治方向”和“克山病、大骨节病与病区玉米”，首次系统论述了病区环境的地质地球化学特征，以及粮食、饮水的化学组成。

这些成果增强了地学工作者参与研究地方病的信心，奠定了从环境的地质地球化学来研究寻找病因的基础。自这次调查之后，愈来愈多的地学科学工作者投身到克山病、大骨节病的研究中来，围绕这一病区条带开展了数次全国性的多学科的综合研究，就病区和对照非病区的岩石、土壤、饮水、农作物、人发、血液等样本中的多种微量元素和有机质进行了大量分析测定，与医学科学工作者一起在病区开展了多种形式的改良水质预防疾病的试验，大规模地开展口服亚硒酸钠片和对病区农作物喷施微量元素钼肥、调节人体硒钼代谢以预防克山病的试验观察[1]。这些研究活动极大地推动了地球化学与健康关系研究的开展，带动了地球化学对其他地方性或多发性疾病的研究，如地方性甲状腺肿、地方性氟中毒、地方性砷中毒、局部地区高发的食道癌等。环境中的微量元素与植物、动物和人体健康关系的研究比以往任何时候都更被社会所接受，并一直延续到现在。中国在这一领域的研究活动获得了国际科学界的称赞，1987 年 5 月，当时的国际环境地球化学与健康协会主席，英国的 Iain Thornton 教授在国际杂志上撰文指出：“在过去的十年中，地球化学与健康方面的最重要进展是在中国取得的。”

由以上简略的回顾可见，自 20 世纪 20 年代生物地球化学学说创立起，即已孕育了环境地球化学发展的种子，到 60 年代环境地球化学这一术语才在国内外正式提出。这一段时期环境地球化学更多地被理解为主要研究环境中天然产出的化学元素和微量物质的含量、分布、迁移与植物、动物和人体健康的关系。

但是，由生物地球化学发展到环境地球化学，除生物地球化学本身的学术思想推动外，还有另一个因素在起重要作用，这就是世界工业发展，特别是以美国为首的西方国家工业发展给环境带来的影响。

2. 环境地球化学与污染研究

众所周知，20 世纪中期是世界范围内经济高速发展的时期，但伴随着社会经济的高速发展，却产生了一系列由工业污染引起的公害事件。从四五十年代美国洛杉矶光化学烟雾和英国伦敦引起数千人死亡的黑雾事件起，到日本接连出现水俣病、痛痛病、四日市哮喘病等，这些由环境污染引起的公害事件的披露，对世界舆论造成了很大影响。世界范围内的“环境运动”因此应运而生，强烈要求政府采取措施，保护生存环境、控制和消除各种污染。1972 年联合国在瑞典的斯德哥尔摩召开了第一次人类环境会议。“只有一个地球”的口号充分表达了人类对日益恶化的地球环境的关注。在这种社会需要的推动下，一个新的研究领域——环境科学也在世界范围内诞生了。

这一时期环境科学的基本学术特征表现在两个方面：一是它力图对社会需要的充分满足和适应，环境科学把它自身的注意力几乎全部投入到了人类生产活动引起的局部地

方性的或区域性的污染问题上，其二是具有明显的拼合性，即这一时期的环境科学基本上是传统的地学、生物学、化学、物理学、医学、工程学和社会科学的研究活动向环境污染领域延伸或扩展的结果。

面对这一新的科学潮流，环境地球化学工作者感到格外振奋，开展环境污染研究对他们来说似乎是驾轻就熟的事情。正如涂光炽教授所指出的："环境科学与地球化学的互相渗透，产生了新的边缘分支学科——环境地球化学。地球化学是研究各种元素在地球（当前着重地壳）中的运动、分散、富集规律的学科。各种金属元素、各种无机和有机化合物在自然界的运动遵循着一定的地球化学规律。所谓环境污染，从地球化学的角度去看，无非是一些人为的金属元素、非金属元素、各种无机和有机化合物叠加在自然界这些物质运动的基础之上而已。因此，一些地球化学的指导思想，工作方法（如元素在地壳分散和富集的规律，地球化学区划的概念等）也可以用于环境科学问题。这必然导致环境科学与地球化学的密切结合，导致了环境地球化学这一门新的分支学科的产生"[11]。

环境地球化学工作者积极投身于70年代兴起的环境污染研究，使环境地球化学获得了空前的活力，研究内容进一步扩大。这时期，它不仅研究天然产出的化学元素在环境中的地球化学行为及其与植物、动物和人体健康的关系，更研究人为活动释放的元素的地球化学行为及其影响；它不仅研究碳、氮、硫、磷等生命支撑元素，而且还研究人为活动释放入环境中的各种重金属和毒性化合物。总之，这时期环境地球化学已被进一步理解为研究环境中天然产出的和人为释放的元素和化学物质的迁移转化规律及其与环境质量、人体健康关系的科学。

3. 环境地球化学与全球环境变化研究

1972年瑞典斯德哥尔摩第一届人类环境会议后的大约十年期间，世界范围内关于环境污染的研究和治理取得了重大进展，对局部地区性的，甚致区域性的废水、废渣、废气污染的发生和影响进行了较系统研究，并从控制和消除污染的技术及方法管理方面采取具体措施，从而使地区性的环境污染问题获得了不同程度的控制。

对局部地区性的环境污染问题的研究和治理取得重大进展的同时，一些更具深远影响的环境问题又已出现在人类面前。例如，世界范围内石油和煤的燃烧以空前和日益增加的速度向大气中排放二氧化碳，相应地全球大气二氧化碳的浓度已从1958年的3.14×10^{-4}增加到1988年的3.49×10^{-4}（图10.2）。大气中二氧化碳等温室气体的增加，必然导致温室效应增强，从而有可能引起全球气候增暖（图10.3）。一些研究预测，按照目前观测到的大气中二氧化碳增加的趋势，未来50～100年大气中二氧化碳的含量可能将增加一倍，而全球平均地表温度因此增加2℃左右，这一增温在整个近代史上是前所未有的，并由此而可能引发全球降雨量、植被、物种、海平面等等一系列重大变化，简言之将导致全球性环境变化，对人类的生存构成重大影响。

类似的全球性环境变化还有南极上空"臭氧洞"的出现所反映的大气平流层臭氧浓度的变化，世界范围内森林的锐减及物种的减少，全球性土壤侵蚀及退化，地下水的枯竭和污染等，它们明白无误地提示人们，环境问题并不仅仅是工业"三废"所引起的一时一地的污染问题，而是人类的经济开发活动正以其历史上前所未有的方式改变着地球的陆地、海洋和大气，改变着人类自身的生存环境。这颗曾经孕育了人类，并为其提供

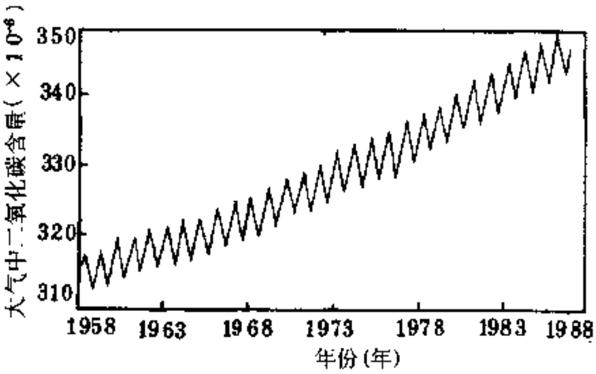


图 10.2 观测到的主要由人为活动引起的大气二氧化碳增加趋势

(据 Keeling, C. D. et al., 1989)

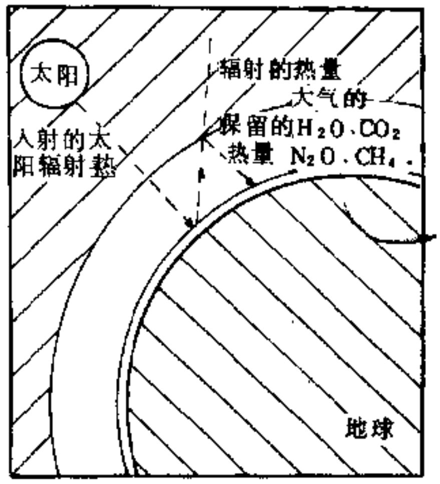


图 10.3 温室效应：不透红外辐射的大气气体引起的全球变暖趋势

了适宜生存环境的地球，今后是否还能让人类持续地生存下去的问题，尖锐地摆到人类面前。

环境观念的变化反映在学术研究上，是对既往环境研究工作的反思和提出新的研究目标。国际环境科学界发现，多年来人们就试图预测人类活动对地球环境日益深刻的改造将引起的反应，迫切想知道地球环境在朝什么方向变化？引起这些变化的原因是什么？但目前不得不承认，无论是对这些变化的发生，还是其结果，要作出可靠的预报都是不可能的。原因可能有二：

一是我们对全球环境系统运作的方式缺少了解；二是对人类活动的影响与自然环境本身变化之间的关系，还未能进行清晰的识别。而要弥补这一缺陷，仅仅依靠加强各环境分支学科的知识基础本身是不够的，因为它们已超出了传统学科的范围。愈来愈多的研究工作者认为，我们现在面临的是一个必须把地球和生物（包括人类）作为相互影响的紧密相关的系统来加以研究的全球环境变化问题。例如，在过去的二十年中，已观察到了大气中二氧化碳的显著增加（图 10.2），但是这种变化趋势却使大气、海洋、地球化学和生物等学科面临严重的挑战，因为没有一个学科能够单独处理这样一个复杂问题，即碳循环是怎样引起大气中二氧化碳含量增加的。又例如，在过去 10 年中，已经观察到了大气甲烷和氧化亚氮的增长，其增长速度足以使它们在下个世纪全球变暖中起到与二氧化碳同样重要的作用。尽管我们已经知道在陆地和海洋的微生物活动过程中都将释放出这两种气体，但是国际环境科学界还不能识别其主要来源，也不能预报这些释放源在全球范围内会怎样变化。目前一致的看法是，大气科学中有关温室气体源汇研究进展的关键，在于更好地认识碳、氮、硫等的全球生物地球化学循环，而要对全球气候变化获得更深刻的认识，必须要由包括海洋学、大气科学、地质学、地球化学和地球物理学以及生物学在内的多学科作出共同的努力。

由此可见，对环境地球化学来说，它面临一个极好的机会：在本世纪的最后几年及

下世纪，全球环境变化研究将是环境科学界公认的基础研究前沿，有关碳、氧、氮、磷、硫和其他元素的全球地球化学和生物地球化学循环是全球环境变化研究的主要内容之一，它需要地球化学工作者积极参加。环境地球化学投身到有关人类生存环境演变的全球环境变化研究的学科大融合中去，乃是时代的需要，科学发展的需要。这样，环境地球化学的研究范畴实现了第三次扩展或更新，环境地球化学的研究活动不仅包括地球化学环境与植物、动物和人体健康，也包括人为活动释放入环境中的污染物的地球化学，而且还包括了全球环境变化的地球化学。环境地球化学已被理解为研究人类赖以生存的地球环境的化学组成、化学作用、化学演化与人类相互关系的科学。

由上所述可见，现代环境地球化学的研究内容十分丰富，涉及的面很广，要在本书一个章的篇幅中论述环境地球化学各方面的内容，是不可能的，即使要系统地论述一下全球环境变化方面的内容也是很困难的。因此，在本章的下述部分中，我们将仅简略地介绍一下碳和硫的地球化学循环及地—气交换方面的一些进展。碳循环与当前关心的全球变暖关系密切；硫循环与酸雨问题紧密相关；地—气交换问题与上述两方面都有联系。

第二节　碳循环与全球变化

一、全球地球化学和生物地球化学循环

1993年在美国国家研究委员会对固体地球科学发展的一份评估报告中，首次明确提出了“全球地球化学和生物地球化学循环”这一新的提法。但导致这一提法出现的时间，却可以追溯到80年代。由于愈来愈清楚地认识到，在许多方面人类活动对地球环境的干扰已可以与自然过程相匹敌，人类面临着大气圈变化、生态环境退化、自然灾害对居住环境的严重威协、土壤侵蚀、水源污染、充足能源和矿产资源的供给问题以及生物多样性的锐减等等重大问题，这些变化的速率是如此之快，以至再也不能忽视了。人类社会必须作出重大决策，调整自身与地球环境的关系，以维持地球作为一个适应于人类居住的环境继续保持下去。为达到这一目的，必须对地球有更深入、全面的了解。换句话说，了解我们的地球现在已成为人类生存的关键。

为迎接这一挑战，80年代美国国家航空和宇航局地球系统科学委员会组织大批优秀科学家，研究制定在20世纪剩下的20年中开展地球环境研究的总体战略，提出了地球系统科学这一新的研究地球环境的方法[9]。地球系统科学强调从整体的高度出发，将大气圈、水圈、岩石圈、生物圈一直扩展到整个地幔、外核直到内核，作为相互联系的地球系统来看待，研究发生在这些圈层内部和圈层之间的物质和能量交换过程，即全球地球化学过程。在时间尺度上特别强调数千年至数百万年（图10.4）和数十年至数百年的全球变化研究（图10.5）。在前者的时间尺度上，地球演化过程受内部能量和来自太阳幅射的外部能量所驱动；在后者的时间尺度上，地球环境的演化主要取决于物理气候系统和生物地球化学循环过程，人为活动的因素则叠加其上，并起着愈来愈大的作用。数十年至数百年尺度上的全球地球化学和生物地球化学循环研究，对人类社会的发展有相对更

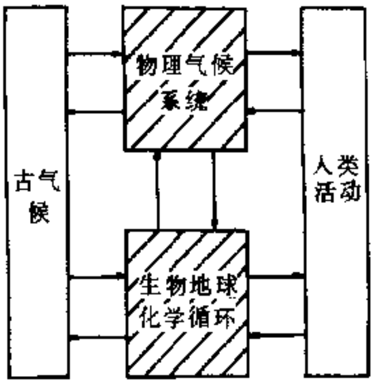


图 10.4 几千年至几百万年时间尺度的地球系统过程的简化模型

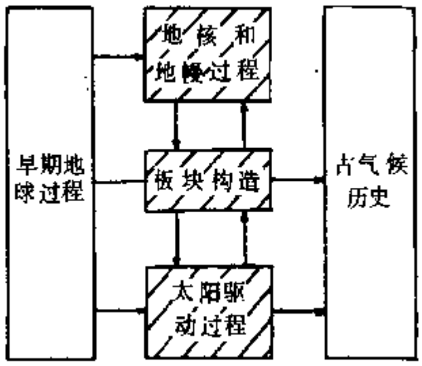


图 10.5 几十年至几百年时间尺度的地球系统过程的简化概念模型

直接更紧密的联系。

大气圈、水圈、岩石圈、生物圈作为一个相互联系的地球系统，研究发生在其中的物质和能量交换关系，其复杂性可想而知。面对这种复杂现象，科学工作者往往作出一些假设，把问题简化，以求对复杂现象有某种新的认识。

一个有趣的尝试是 Garrels 和 Lerman 在 1981 年进行的，他们提出了一个简单模型用以描述大气圈、海洋、陆地和生物圈之间的相互作用（图 10.6）[15]。该模型除处于中央部

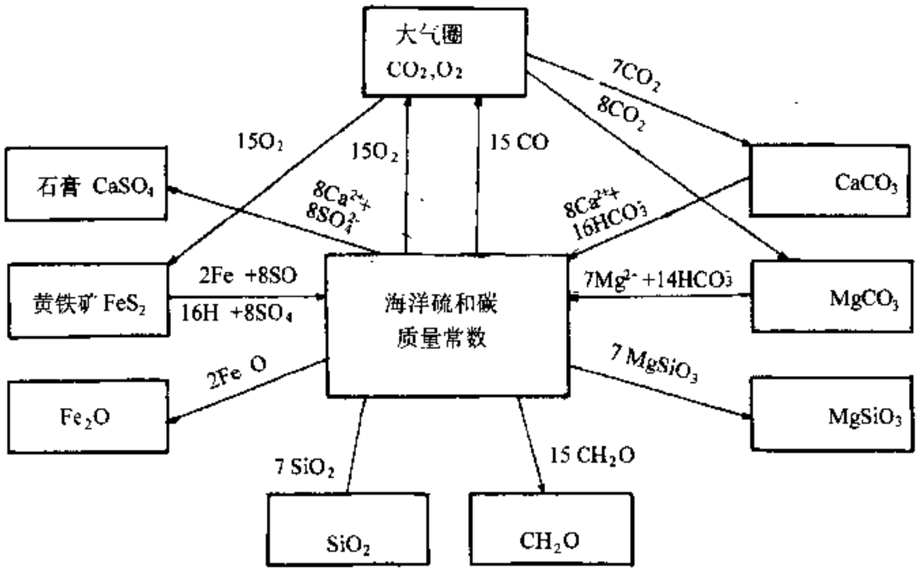


图 10.6 地球表面生物地球化学模型中的各库及其相互转化关系图

（据 Garrels and Lerman，1981）

从图中可以得出：各库之间的相互作用导致 15mol 有机质生成

位的海洋和其上的大气圈两个库外，它们周围还有 7 个库分别代表地壳上的主要矿物，如石膏（$CaSO_4 \cdot 2H_2O$）、黄铁矿（FeS_2）和方解石（$CaCO_3$）等。另外，还有一个以 CH_2O 命名的代表地球上所有活质的化学计量成分，实际上就是代表生物圈。由于物质在这个圈中输入或输出的转化，导致生物圈库本身大小的变化，可用来模拟活质在整个地质历

史中质量的改变。

该简单模型的基本假设是：认为在整个地质历史中，大气圈和海洋的组分没有出现大的变化，而基本保持了稳定状态。显然，这个假设并不是很准确的，但是 Holland 等人证明，在过去 6000 万年期间，有很好的地质证据证明，上述假设是有道理的。

这个简单模型可以说明大气圈、水圈和生物圈之间的物质交换关系，也可以说明一些传统上是地学领域的问题，如一些硅酸盐矿物（如 $MgSiO_3$）是如何与生物圈的活动相关联。例如，在地球的石炭纪，地表被大量的沼泽所覆盖，有机质的质量增加，死亡的植物堆积成泥炭，进一步转变成煤，它们表示生物圈的质量在增加。按照 Garrels 等人的简化模型，大气中 CO_2 的含量或溶解在海水中成 HCO_3^- 的 CO_2 的含量不应改变，这就意味着在那时碳必须从炭酸盐矿物的风化中得到补充来平衡；而碳酸盐矿物的风化又将 Ca 和 Mg 输入到海洋；Ca 可能被沉积为 $CaSO_4$，而 Mg 则可能经过一系列发生在海洋沉积物中的反应而生成 $MgSiO_4$ 矿物。接下去的连锁反应是：要生成 $CaSO_4$ 而不改变世界海洋中的 SO_4^{2-}，则硫必须从其它库得到补充；黄铁矿的氧化、风化可以把 SO_4^{2-} 补充到海洋中；但这要消耗氧；大气中的氧可以通过光合作用来得到补充；多余的氧可能在 Fe_2O_3 的沉淀过程中被消耗，以使整个大气氧的含量保持不变。总之用于这些反应所需要的总氧量与通过光合作用贮藏在有机质中的碳量，在化学克分子计量上保持平衡。

Garrels 和 Lerman 提出依据说明上述发生在地球表面的连锁化学反应模型是可信的，因为按照此模型，预示了在地质历史中有如下平衡关系：

黄铁矿＋碳酸盐＝石膏＋有机质

Garrels 和 Lerman 用图 10.8 表明，在地质历史中，有机质和石膏的克分子比相当恒定；同时，在有大量有机质的石炭纪同时有大量的石膏生成。但这个简化模型对现代地球化学环境的适用性仍有待证明。

二、碳循环

1. 碳循环的重要性

在碳、氧、氮、硫、磷和其它多种元素的全球地球化学和生物地球化学循环中，长期以来人们似乎把优先的关注给予了碳循环问题，因而在碳循环方面研究的深度和知识的积累，似乎也比其它元素循环的研究更深入和更全面一些。但这并不意味着简单地对不同元素循环的重要性进行分类，然而碳循环确有其特殊的意义：

首先，地球上的植物、动物以及人的所有组织中，碳都是一种重要的组成成分，因此研究碳在过去和现在全球变化中的行为，将对地球生物圈的健康状况提供一个指标；其次，植物通过呼吸作用和生长，在整个历史时期中把碳面定下来，把氧释放入大气环境中，使得整个地球出现现今这种适宜人类居住的氧化态势；第三，通过各种氧化和还原反应，其他元素的全球地球化学和生物地球化学循环都和碳、氧循环紧密相关，在这个意义上说，碳循环是全球地球化学和生物地球化学循环的主体线索；第四，现在已有充分的证据表明，由于大量使用矿物燃料以及其他各种人为经济开发活动，人类已经很大地改变了碳的全球循环，目前碳循 环的状况是过去数百万年地球历史上所末曾见过的，

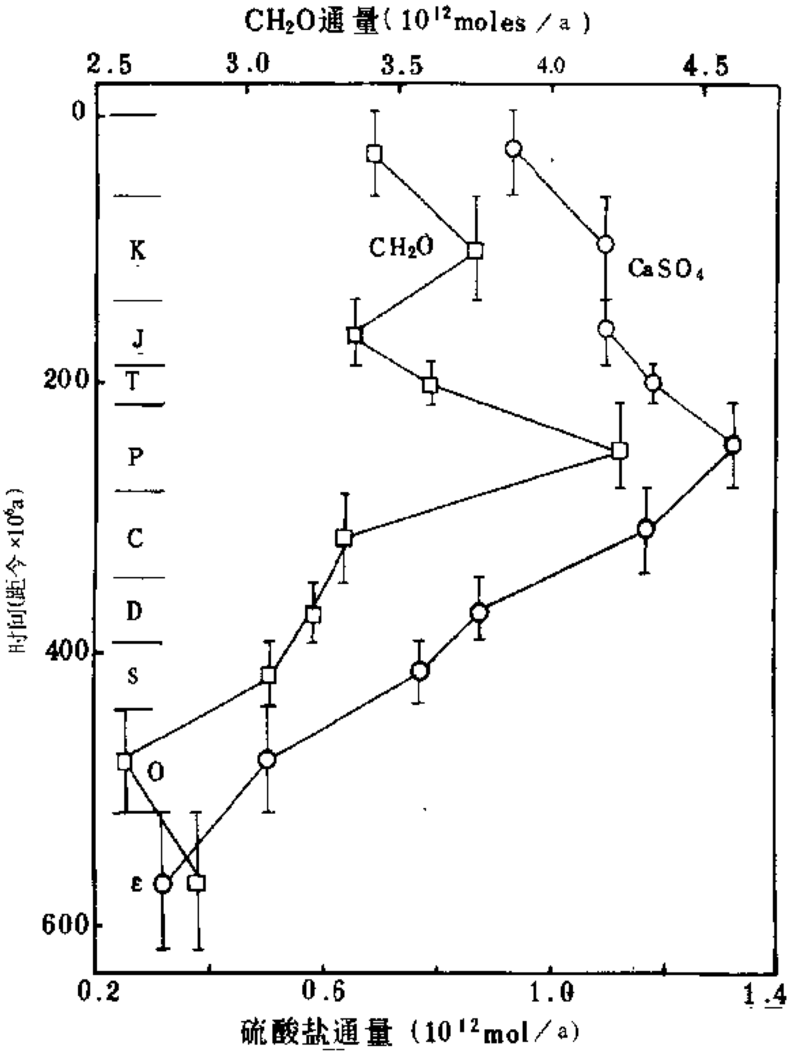


图 10.8　不同地质时期有机碳和硫酸盐的沉积速率

(据 Garrels 和 Lerman，1981)

有机碳的沉积速率是依据沉积物有机碳同位素比率求得，硫酸盐的沉积速率是利用模型计算得出的。结果表明，在过去 500Ma 中硫酸盐和有机碳的沉积速率具有同步变化规律

因而值得认真加以研究；最后，碳循环与全球气候变化这一热点问题紧密相关更促进了碳循环研究活动的开展。

2. 碳的现代生物地球化学循环

研究碳的现代生物地球化学循环，如同研究其它元素的生物地球化学循环一样，着重要阐明碳在地球表面上的重要贮存库，它在库与库间的流通量以及发生的各种地球化学过程。对碳的生物地球化学循环虽然已开展较多研究，但迄今为止，对上述三个方面，特别是碳在地球表面各种重要碳库中的库存量和流通量方面，并未取得确切的公认值。许多作者都根据各自的研究作出了估计值，一些结果在数量级上比较接近。图 10.8 和图

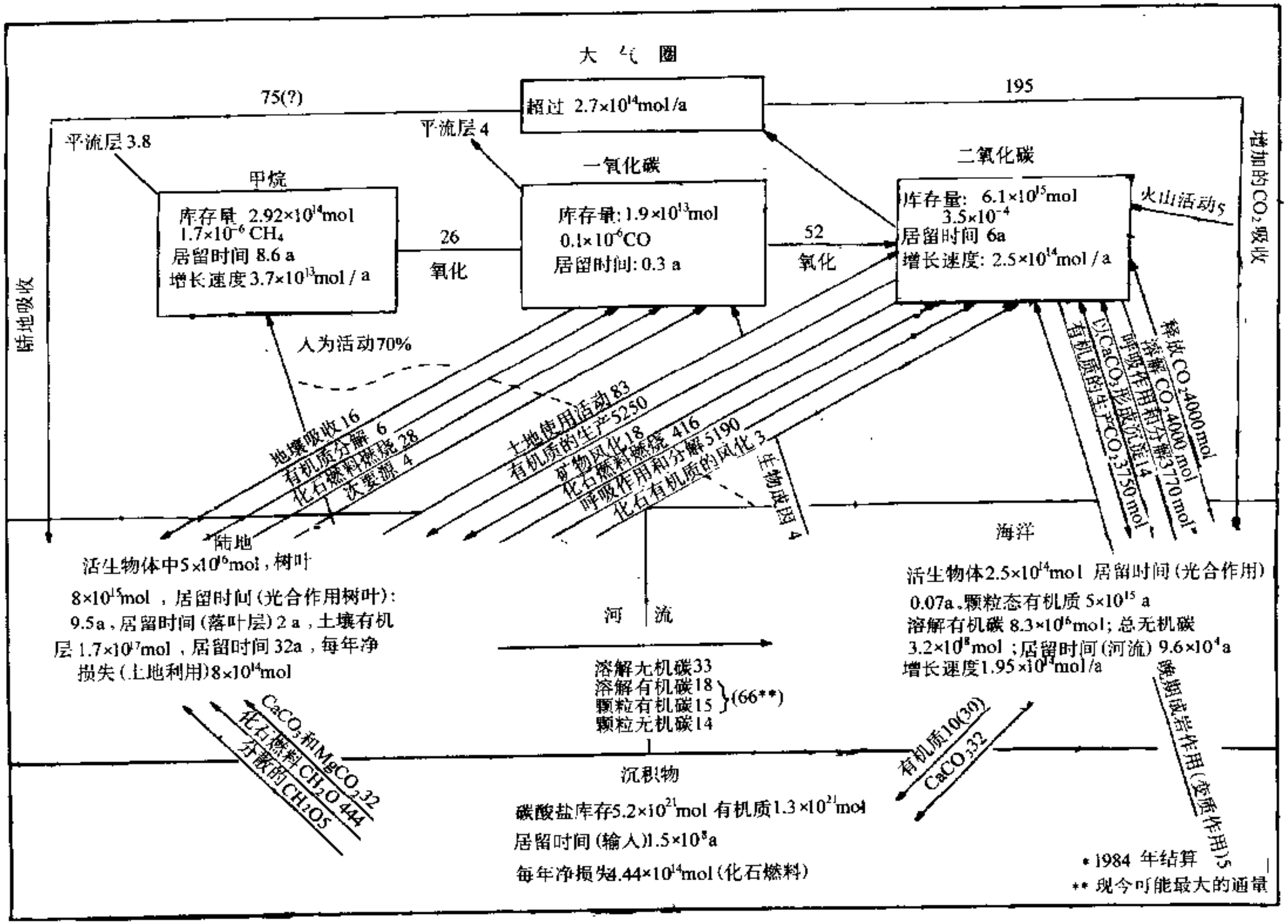


图 10.8 碳的现代生物地球化学循环

1mol 碳＝12g

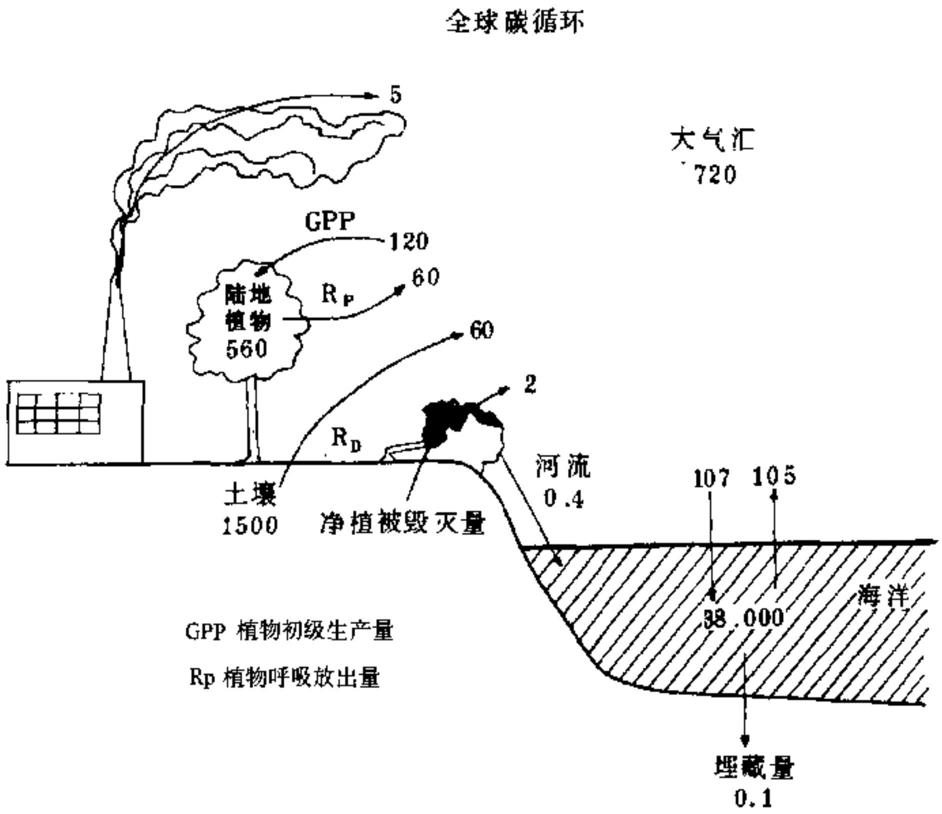


图 10.9　现代全球碳循环
各贮库贮量单位为 10^{15}g 碳；年通量单位为 10^{5}g/a 碳

10.9 是关于碳的现代生物地球化学循环的两类模型[14,15]。图 10.8 模型是较详细的一类模型，图 10.9 是较简化的一类模型。表 10.1 给出了一个关于全球碳循环的估计数值和若干不确定的重要参数的研究结果。

从图 10.8 可见，在大气圈中碳的最主要形式是 CO_2，CO_2 中的碳构成了大气圈碳的 99%。二氧化碳按体积占大气各种气体的 0.035%。然而，大气圈仅是碳的一个很小的贮库，大气圈中的碳量仅是海洋中无机碳量的 2%。但是最大的碳库还是地球表层的沉积物和沉积岩，由图 10.8 可见，沉积物和沉积岩中无机和有机形式的碳量是所有其他碳库中全部碳量的 1800 倍。此外，在陆地生物和人体中贮存的碳量也相当大，是大气圈中碳量的 3 到 4 倍。据估计，陆地有机碳库的质量哪怕每年仅减少 0.1%，都可能相当于把每年通过呼吸作用和有机质的分解而释放入大气碳量提高了约 4%，若这些碳被贮存在大气中，那么大气 CO_2 可能将增加 0.4%，或大约 10^{-6}/a。通过对碳循环中各种类型碳库的地球化学调查给我们的提示是，海洋、陆地和沉积碳库质量的小变化都能很大地影响大气 CO_2 的量，这一概念十分重要，在研究地球表面陆-气、海-气系统中碳的流动，交换及其对大气 CO_2 含量的影响时应给予充分重视。

大气二氧化碳的变化速率基本上取决于大碳库中碳含量变化的时间尺度，取决于在大气碳库和其它碳库之间作用的反应机制的速率和方向，但这些迄今了解都不很多。

80 年代康威（Conway）等人的观测研究表明，大气中 CO_2 的浓度在不同纬度和不同季节呈现波动变化。图 10.10 表示了以纬度带为函数关系的大气二氧化碳浓度的季节性

变化情况。由图可见，在南半球大气二氧化碳浓度波动的振幅较小，而北半球大气二氧化碳浓度波动的振幅则大得多；另外，当北半球大气二氧化碳处于峰值浓度时，南半球的大气二氧化碳浓度则处于最小值，反之亦然。

大气二氧化碳波动的原因，通常认为是由于光合作用对二氧化碳的季节性吸收，由于化石燃料利用量的季节性差异，以及由于大气二氧化碳和海洋间交换作用的季节性变化等原因所引起。从全球来看，大约 2/3 的陆地植被分布在具有季节性生长周期的地区，其次则分布在湿热地带。全球陆地和季节性植被的大部分都分布在北半球，因此光合作用对大气 CO_2 含量的影响在北半球也最显著。而对南半球来说，Keeling 等人认为，大气二氧化碳的小幅度波动可能主要是由与海水的交换所引起。

3. 碳循环中的“影子部分”和“贝塔因子”

相对氧、硫、磷来说，碳的现代生物地球化学循环虽然研究得最多，但仍存在很多不确定因素，对一些重要的源和汇仍有待深入研究。

表 10.1　全球碳循环关键参数的估算值及不确定性*

(据 Solomon et al., 1985)　　1mol 碳＝12g

参　　数	值	不确定范围
总化石燃料释放(1860～1982)	1.42×10^{16}mol 碳	1.25×10^{16}～1.58×10^{16}mol 碳
目前化石燃料释放(1982)	4.2×10^{14}mol 碳	3.8×10^{14}～4.6×10^{14}mol 碳
化石燃料 CO_2 排放年增量	0.00(1982)	过去和将来高度可变
当前可再生的化石燃料资源	3.3×10^{17}mol 碳	3.1×10^{17}～3.5×10^{17}mol 碳
大气总碳(1982)	6×10^{16}mol 碳	5.9×10^{16}～6.1×10^{16}mol 碳
对流层 CO_2 浓度	3.41×10^{-4}	3.39×10^{-4}～3.43×10^{-4}
大气中的分量	5.8×10^{-1}	5.4×10^{-1}～6.3×10^{-1}
(化石燃料,1958～1982)		5×10^{-1}～8×10^{-1}
大气 CO_2 年波动范围	7×10^{-6}	0～15×10^{-6}
大气 CO_2 年增量	1.5×10^{-6}	1.3×10^{-6}～1.7×10^{-6}
历史上大气 CO_2 浓度(1800)	2.8×10^{-4}	2.6×10^{-4}～2.85×10^{-4}
海洋表面面积	$3.61\times10^{14}m^2$	
海洋表层碳(0～75 m)	5.25×10^{16}mol 碳	4.9×10^{16}～6.0×10^{16}mol 碳
海洋过渡层和深海碳	3.2×10^{18}mol 碳	2.7×10^{18}～3.5×10^{18}mol 碳
海洋沉积物碳	10^{22}mol 碳	?
海洋颗粒碳通量	3.3×10^{14}mol 碳	1.7×10^{-14}～5×10^{14}mol 碳
海洋每年总的 CO_2 吸收量	8.9×10^{15}mol 碳	8×10^{15}～9×10^{15} mol 碳
海洋净吸收 CO_2 量	2×10^{14}mol 碳	1.2×10^{14}～2.8×10^{14}mol 碳
河流输送至海洋的碳量	6×10^{13}mol 碳	3×10^{13}～1.1×10^{14}mol 碳
历史上陆地生物量	7.5×10^{16}mol 碳	5.8×10^{16}～9.2×10^{16}mol 碳
现代生物量	4.7×10^{16}mol 碳	3.5×10^{16}～5.5×10^{16}mol 碳
历史上土壤碳	1.4×10^{17}mol 碳	1.4×10^{17}～1.7×10^{17}mol 碳
自 1800 年以来陆地生物圈的净碳通量	1.0×10^{16}mol 碳	7.5×10^{15}～1.5×10^{16}mol 碳
每年陆地植物的总 CO_2 吸收量	1.0×10^{16}mol 碳	7.5×10^{15}～1.0×10^{16}mol 碳
净初级生产力	5×10^{15}mol 碳	3.85×10^{15}～5.2×10^{15}mol 碳
每年热带森林面积变化(1970～1980)	0.004	0.003～0.006
土地使用方式的转变而导致的每年净碳通量(1970～1980)	1.1×10^{14}mol 碳	0～2.2×10^{14}mol 碳

* 根据大气和化石燃料释放的记录；根据综合的碳循环的不确定性；在大量的化石燃料燃烧和大量砍伐森林活动之前，海洋是大气 CO_2 的净源(Smith and Mackenzie, 1987; Wollast and Mackenzie, 1989)

对碳的全球循环研究有一段时间曾经认为已获得满意的结果。正如图 10.10 所示，每年由于燃烧矿物燃料而释放入大气中的二氧化碳约为 5×10^{15}g 碳。如果所有这些二氧化碳都积累在大气中，那么大气二氧化碳的年增长率将达到 0.7%。而实际上增长率为

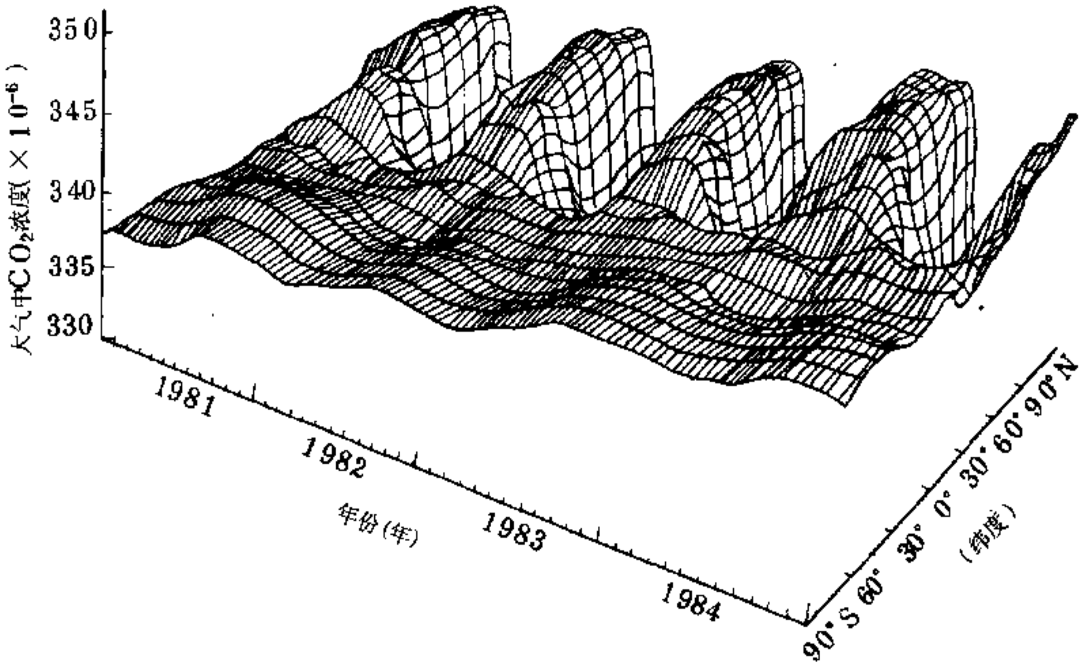


图 10.10 不同纬度的大气二氧化碳浓度季节性变化

0.4%，因此，计算表明，只有58%的矿物燃料释放的二氧化碳，即约 3×10^{15}g 积累在大气中。为回答其余的二氧化碳到哪儿去了，当时的海洋家们曾经用最好的海洋环流和二氧化碳在海水中的溶解模型来证明，每年来自矿物燃料释放的二氧化碳的大约40%部分，即约 2×10^{15}g 碳被海洋吸收而进入海洋中。因此如图 10.11 所示，海洋从大气中吸收的二氧化碳（107×10^{15}g/a），稍大于从海洋返回大气中的二氧化碳（105×10^{15}g/a）。海洋被看成是二氧化碳的一个最大的汇，二氧化碳在海水中的溶解遵从亨利定律，并被海洋碳酸盐溶液所缓冲。大气和海洋间二氧化碳的交换主要发生在海水表层。计算表明，二氧化碳在表层海水中的滞留时间约为 6a。碳在整个海洋中的周转率很慢，约为 350a。

随着全球碳循环研究的进展，上述“完满”的循环模型出现了新的问题。树轮和冰心中碳同位素组成的研究首先提出了挑战。由于在光合作用过程中的同位素分馏效应，植物优先吸收利用$^{12}CO_2$，因此植物组织和矿物燃料中相对富集$^{12}CO_2$，而^{13}C 则出现亏损。当植物和矿物燃料被燃烧时，释放入大气的二氧化碳将是相对富集^{12}C 的 CO_2，因而将稀释大气中$^{13}CO_2$ 的含量。这就表明，大气 CO_2 的碳同位素组成的变化可以用来表征陆地植被的净破坏状况。

通过测量树木年轮纤维素中的 $\delta^{13}C$ 值的变化，可了解大气二氧化碳含量的变化，即了解陆地植被的净破坏变化。80 年代以来已有许多树木年轮碳同位素纪录的研究揭示，在近几百年期间，$\delta^{13}C$ 值呈现衰减状态（图 10.11），证明在百年期间存在一个陆地生物量净减少的过程，存在一个碳从陆地净释放入大气圈的过程。Houghton 等人研究指出，由于农业开发、森林破坏等各种人为活动，陆地有机质发生分解，每年从全球陆地释放人大气的 CO_2 约为 1.8×10^{15}g 碳。这样，我们从图 10.9 中可见，在全球碳循环中，还有一个由于植被的净破坏而释放入大气的碳量。因而，全球总的光合作用量（120×10^{15}g/a

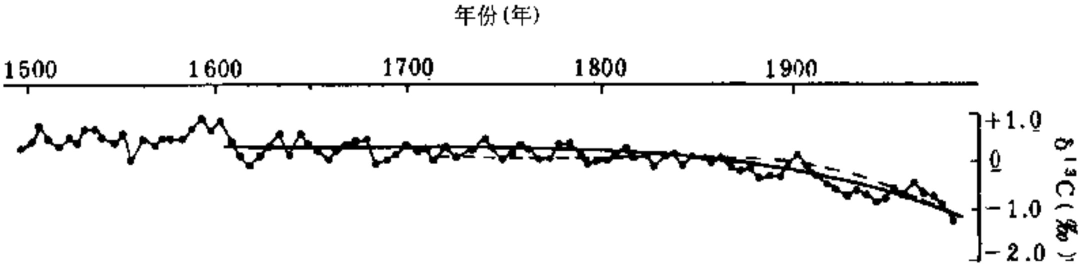


图 10.12 经化石燃料燃烧引起 $\delta^{13}C$ 变化校正后的美国西部树轮纤维素中 $\delta^{13}C$ 随时间变化趋势

(据 Leavitt 和 Long，1988)

碳）将稍小于全球陆地上生物呼吸量（122×10^{15}g/a 碳）。显然，如果这个计算是正确的话，大气 CO_2 的收支将失去平衡。因为这个近 2Gat 碳（1.8×10^{15}g）的 CO_2 进入大气，应当引起大气 CO_2 浓度的明显增加，但如前述，实际观测表明，全球大气每年 CO_2 的增长率为 0.4%。这样就形成了一个全球碳循环中的"影子部分"，这么多的碳到哪儿去了？

问题还不止于此。美国科罗拉多州波尔丹的国家海洋与大气管理局的 Tans 等人在 1990 年测定了大气 CO_2 分压和海水的碱度，发现溶解在北大西洋海水中的 CO_2 量比大多数先前工作所认为的要少得多。Tans 等估计海洋对大气 CO_2 的吸收约为 1.6×10^{15}g/a 碳，仅相当于每年从化石燃料释放入大气二氧化碳量的 30%。这种对把海洋作为是大气二氧化碳的一个巨大的汇的修正，使全球碳循环更一步复杂化。

迄今还没有一个合理的海洋环流模型能够每年吸收多于 6×10^{15}g 碳，即足以吸收扣除使大气 CO_2 增长的部分以外的 CO_2。对全球碳循环中的这些问题，目前还没有一致的解释。一种看法认为，全球碳循环的不平衡可能是因为把从陆地有机质的分解形成的碳释放数量估计过高了；另一种看法认为，这种不平衡可能是由于对陆地植物光合作用吸收 CO_2 的量估计低了，特别是没有估计由于大气 CO_2 浓度增加，将刺激植物通过光合作用吸收更多的 CO_2，并把这种刺激作用非正式地称为"Beta"因子，尽管迄今还没有充分的证据给予支持。无论如何，可以肯定的是，目前科学界对全球碳的生物地球化学循环的了解还很少，至少每年 10 亿吨碳在现今的生物地球化学循环中还没有找到着落。

4. 两类人为活动对大气 CO_2 含量的影响

作为从 1957 年开始的国际地球物理年的活动内容之一，开展了大气二氧化碳含量的全球性观测。图 10.12 显示了在北半球的夏威夷莫纳洛瓦等地，以及南极观测到的大气二氧化碳浓度变化情况。美国斯克理普斯海洋研究所的 Keeling 在全面地收集和分析研究了这些资料后揭示，在 1958 年至 1984 年期间，大气二氧化碳浓度的全球增量是 2.9×10^{-5}，即年增长率约为 0.4%。Keeling 还发现，莫纳洛瓦和南极所观测到的大气二氧化碳月平均浓度的指数增长趋势，与一个假定模型计算出的由一系列大气二氧化碳年浓度所组成的大气二氧化碳浓度增长趋势相一致，这个假定就是每年由矿物燃料产生的二氧化碳有 58%被积累在大气中。Keeling 的计算提供了一个很好的证据，说明至少在过去 25 年中，矿物燃料的利用是人为活动中最重要的一种释放二氧化碳到大气的活动。

Houghton 等人对比研究了矿物燃料燃烧释放的二氧化碳与砍伐森林和农业活动等

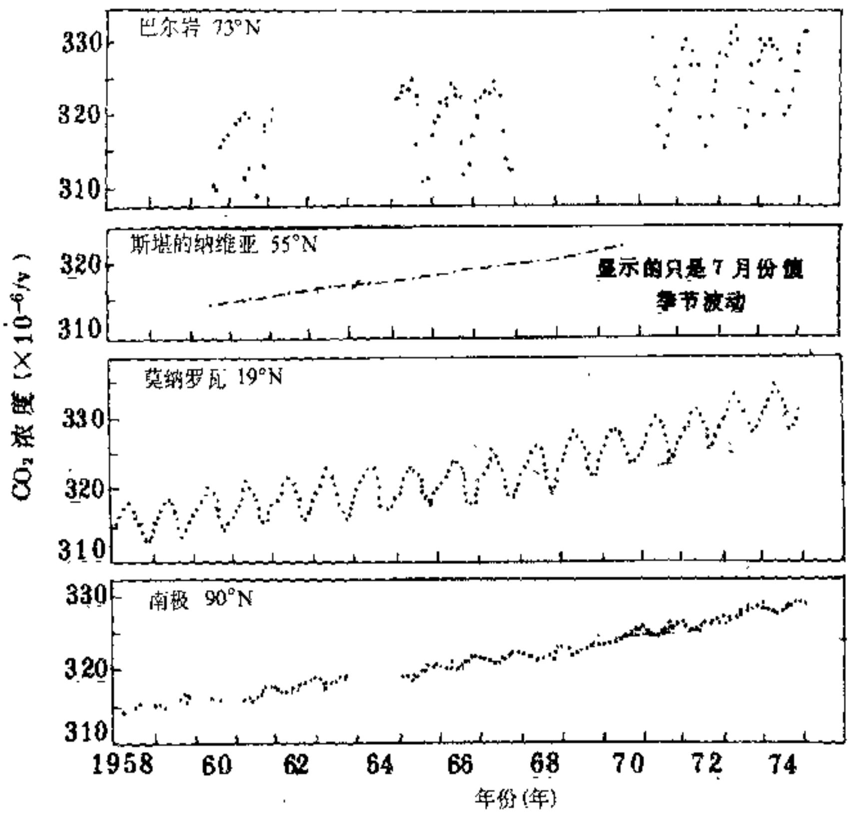


图 10.12 几个观测点大气 CO_2 浓度随时间变化规律

(据 Machta et al., 1977)

土地利用活动所释放的二氧化碳对大气二氧化碳浓度的影响。他们的研究中，土地利用释放二氧化碳的通量是基于模式计算；而矿物燃料释放二氧化碳通量则是根据世界燃料的碳含量和消费量的估计。从图 10.13 可见，直到 20 世纪初期为止，来自陆地生物圈的

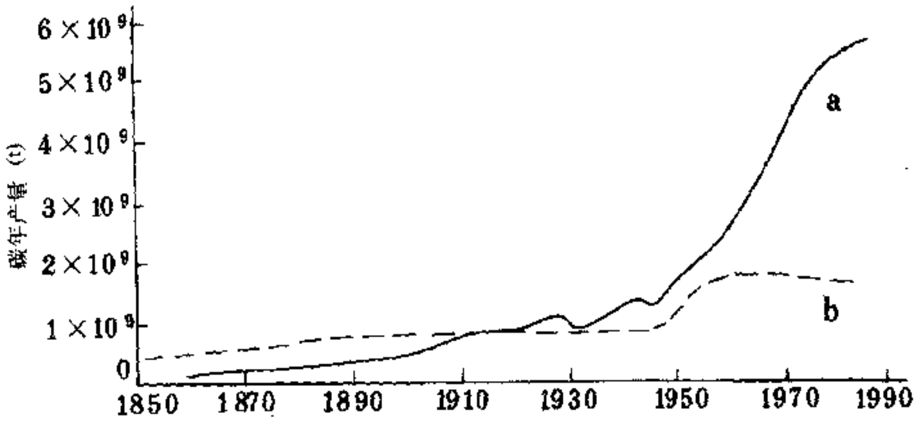


图 10.13 每年向大气释放二氧化碳的通量

单位为 10^9t。a. 矿物燃料的燃烧；b. 砍伐森林和农业活动

二氧化碳年释放量都大于矿物燃料使用所释放的二氧化碳量；大约从1920年以后，情况才出现明显变化。

尽管上述研究中，由于土地利用的二氧化碳释放通量不是净释放量，而是基于模式计算的结果，但所获得的结论却基本表达了矿物燃料和非矿物燃料释放 CO_2 对大气 CO_2 影响的相对重要性。通过对南极冰岩芯的研究估计，在1980年以前，土地利用释放的 CO_2 的累积增量为 $9\times10^{16}\sim1.5\times10^{17}$g 碳；但是其中它的50%是在1900年以前释放的。在过去30年中，土地利用净释放从 $0\sim9\times10^{14}$g 碳；而在从1954到1984年的30年中，使用矿物燃料每年释放 1.9×10^{15}到 5.3×10^{15}g 碳。因此也证实了在19世纪到20世纪初期土地利用活动比矿物燃料使用来说，是释放 CO_2 到大气的一种更主要来源。

5. 大气二氧化碳含量的变化趋势

预测大气 CO_2 未来的变化趋势十分困难，因为存在着许多不确定因素。其中主要的影响因素有以下四方面：全球人口的增长状况，能源的结构类型及其消费水平，土地利用状况包括森林的保护和管理，最后还有对全球碳地球化学循环过程的了解深度。对上述主要影响因素不同的估计，导致对大气 CO_2 含量未来变化趋势不同的预测。

图10.14是美国和前苏联的一批学者对全球人口增长和能源生产和状况的估计。其

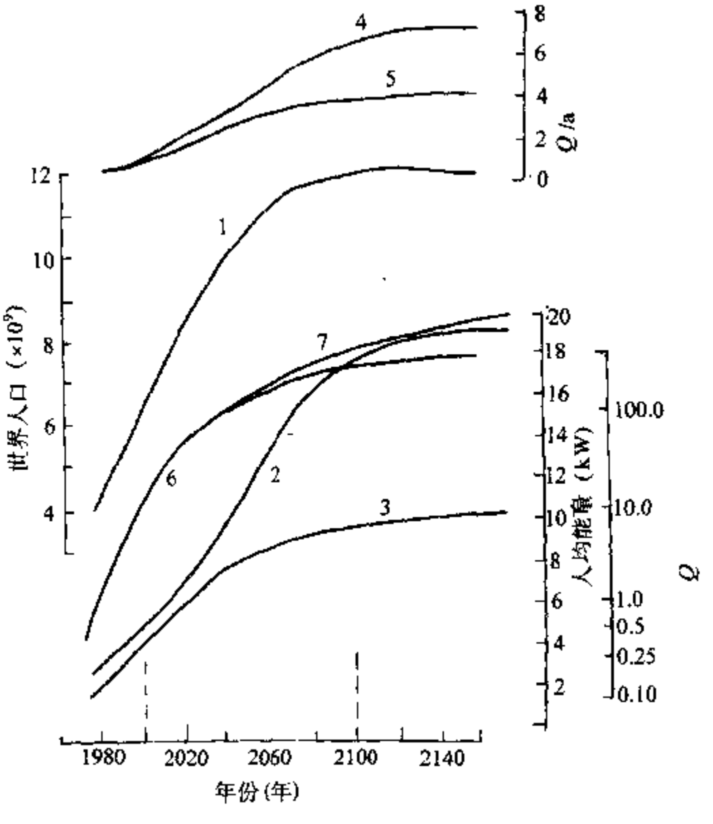


图10.14 世界人口和能源产量估计

(据US/USSR工作会，1981)

中曲线1代表全球人口增长；曲线2和3为人均的能量消费逐年增长情况，其极限值分

别为 20kW 和 10kW；曲线 4 与曲线 5 代表在上述情况下，全球总的每年能源消费状况；曲线 6 和 7 分别代表在上述每人能源消费限制状况下全球总的热量消费，其中，1Q＝2.5×10^{17}cal＝3.6×10^{10}t 煤。由图可见，预计全球人口未来仍在增长，到 2000 年预计将达 60 亿，并在 22 世纪初达到 120 亿的饱和水平。相应地，全球人口总的能量消费每年将达 1.44×10^{9}～2.52×10^{11}t 煤的水平。Hubbert 认为。若以每年 2.52×10^{11}t 煤的水平进行消费的话，30 年将把全球发现的化石燃料资源用尽。

图 10.15 是根据不同能源组成假设对工业活动释放 CO_2 的速率所作的不同结果。前苏联学者 Legasov 和 Kuzmin 的预测（曲线 Ln 和 L_l）其基本假设是认为在公元 2000 年至

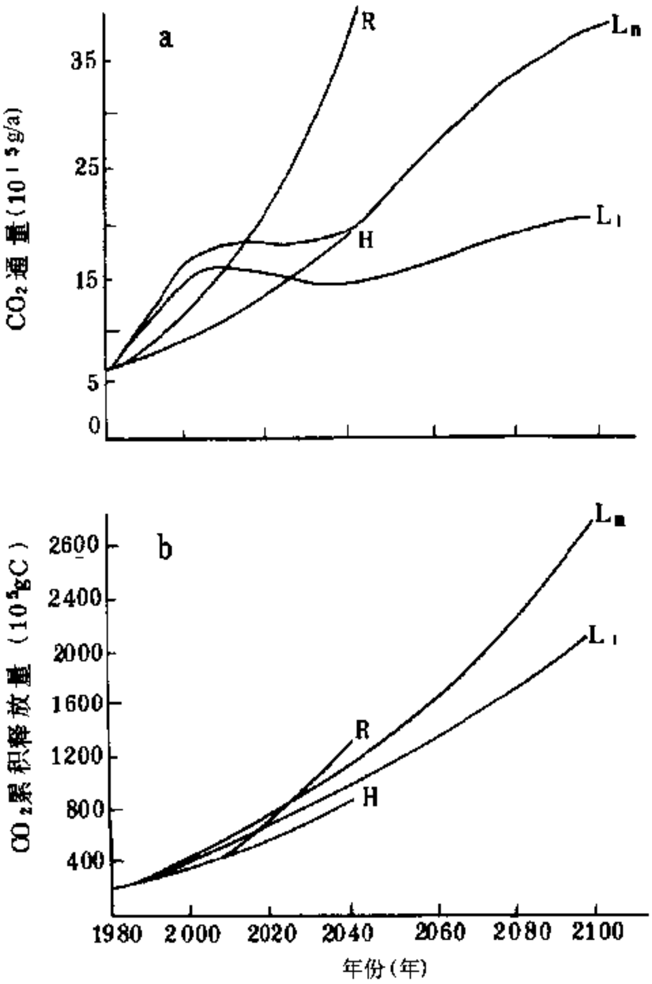


图 10.15　不同能源组成假设下工业活动释放 CO_2 的速率

a 及累计释放量；　b 趋势图

2100 年期间，核能将在全球能源供应中发挥相当大作用；美国科学家 Rotty 和 Hafele 却对核能的作用看得不那么重要，Hafele 的预测是基于全球各地区现存的能源结构差异仍保持不变的前提下所作出的（曲线 H），而 Rotty（曲线 R）等其余人却基于发展中国家能源使用将有相当大的增长。但值得注意的是，由于上述各种假设互相平衡的结果，对未来各种能源消费模式所出现的 CO_2 累积释放量却得到非常相似的结果，即 21 世纪期

间CO_2的工业累积释放量将逐年增大。

根据目前对全球碳生物地球化学循环的了解，如前述，假定只有58%的矿物燃料释放的CO_2积累在大气中，因而可预测出到公元2000年大气CO_2的含量将达到$3.94 \pm 0.09 \times 10^{-4}$V/V。要预测2000年以后大气$CO_2$含量的变化，需根据碳在全球各主要碳库中交换的地球化学模型进行计算，一种计算结果如图10.16所示。

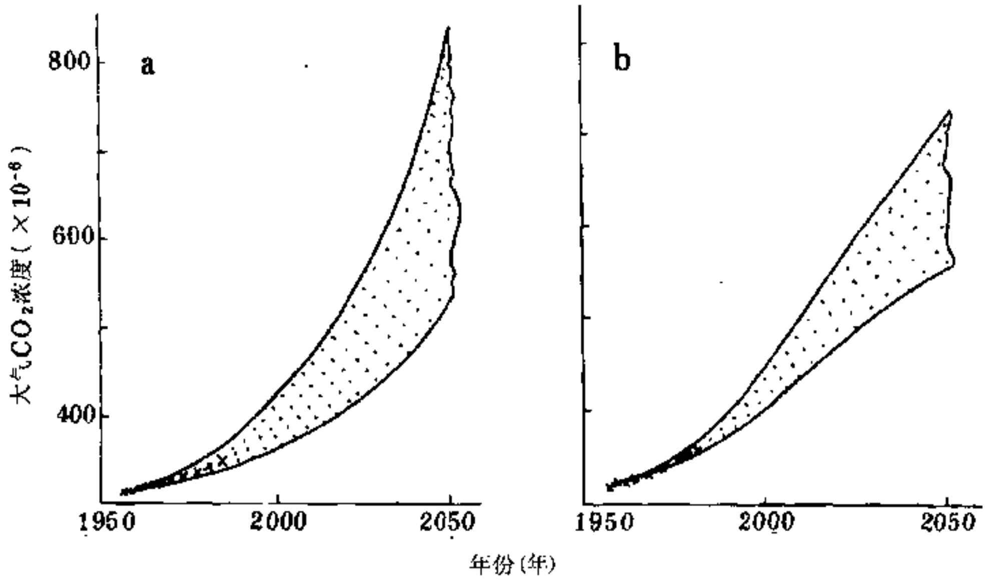


图10.16 对未来不同能源发展构成条件下大气CO_2浓度的计算值
(据US/USSR工作会，1981)
a. 能源构成变化范围大；b. 能源构成变化范围小

图10.16中，带×符号显示了在公元1958～1988年期间所实际观测到的大气CO_2含量的变化趋势，其余阴影部份则是未来大气CO_2含量的变动范围，其大小取决了对未来能源发展的假设以及陆地生态系统作为大气CO_2源和汇作用的假设。如果未来大量使用传统矿物燃料，而陆地生物群落又是大气CO_2的重大释放源，则大气CO_2变化的速率最大；相反则最小。无论如何，根据这些预测，在公元2030年至2050年期间，大气CO_2的含量可能在19世纪1.9×10^{-4}的基础上翻一番，并可能对全球气候及生态产生重要影响。

6. 大气二氧化碳含量增加的生态影响

大气CO_2含量增加的生态影响列于表10.2。从表10.2所列的由于大气CO_2增加可能引起的全球十大方面影响中，温度的增高是大气CO_2增加可能引起的最显著的后果，但是这种气温升高的现象是否已经确实观察到仍然还是问题。由图10.17可知过去100a中，全球平均气温的变化很大，以致还很难令人信服地证明自1950年以来的增温趋势是由于大气CO_2含量的增加引起的。

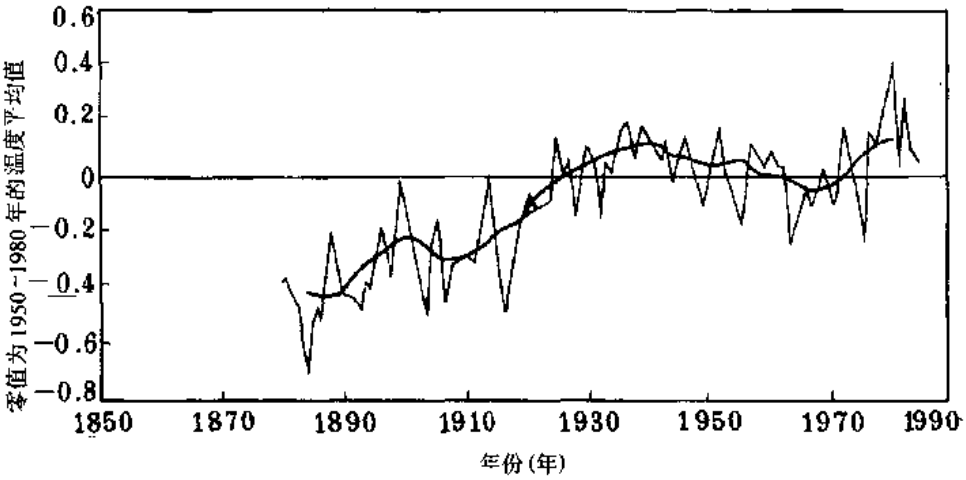


图 10.17 全球气温变化

（据 Hansen and Lebedeff，1987）

锯齿线是平均气温；平滑线代表每五年的滑动平均气温

表 10.2 大气 CO_2 增加可能的后果

- 提高温度或全球气候变暖
- 大气降水状况变化
- 冰川溶解及海平面上升
- 海冰溶解
- 改变干旱、半干旱土地 和农业用地的分布
- 改变微生物和昆虫分布
- 除最潮湿气候区域外，减低其余所有气候区的生物量和经济发展量
- 改变全球和区域性水平衡状态
- 相应的海洋响应变化（如海水 pH 值、总溶解碳、CO_2 的海-气交换、海洋环流及海平面变化等）
- 上述各方面变化的社会-经济后果

评估大气 CO_2 含量增加对全球气温的影响，目前主要的研究方法是构造尽可能完善的气候模型加计算机处理，以及与重建的古气候进行对比。图 10.18 是这一系列模式计算工作中的一个代表性结果。Manabe 的全球增温分布模式指出，大气 CO_2 的含量增加 1 倍，将导致全球地表平均温度增加 2～3℃。如果把其它的温室气体的影响也包括在模式计算中的话，温度可能增加 1.5～5.5℃，由图 10.18 还可见，该模式所显示的温度随纬度变化可能比简单的地表平均温度变化更加值得注意，纬度愈高地区，增温愈大，地球极地区域未来的温度可能比现今极地气温高 8℃。

可以想象上述全球气温增高的模式将改变全球降水模式，中纬度地区降水的变化最小，而低和高纬度地区可能变得相当多雨。相应地，在半干旱－干旱区域和农业用地的分布，以及自然生物产量和社会经济活动等方面将带来一系列影响。

根据气候模型和重建古气候研究也有完全不同的结果，图 10.19 就是这种情况的一个例子。对比图 10.18 图 10.19 可知，在后一种模型计算结果中，全球干湿的变化情况比图 10.18 的纬度区域降水改变要复杂得多。这两种气候模型得出的不同结果，反映了目前要预测“温室效应”引起的全球降水模式变化是很困难的。另外，即使对 Manabe 的模

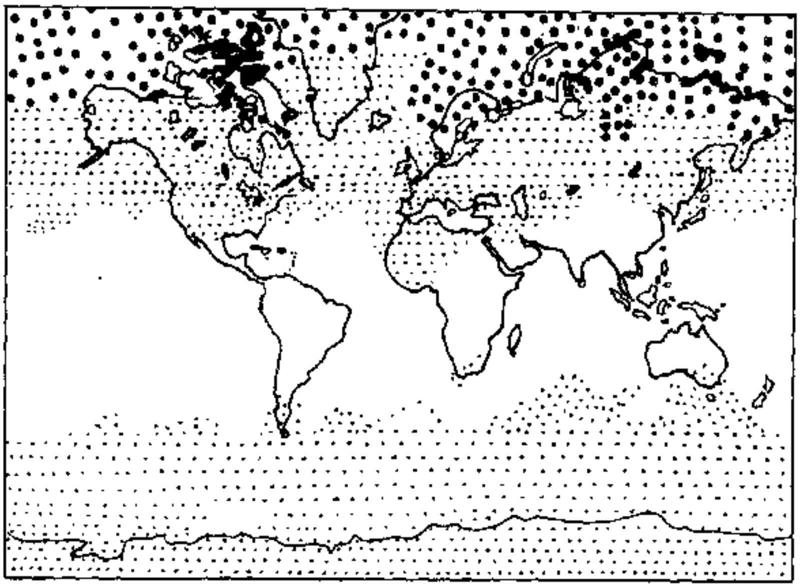


图 10.18 假设大气 CO_2 浓度增加一倍条件下 Manabe

计算的全球不同区域温度增加分布情况

（据 Clsen，1982）

增温单位为 C，空白区增温＜2.3～3.4 C；疏点区为 3.4～6.8 C；密点区为＞6.8 C

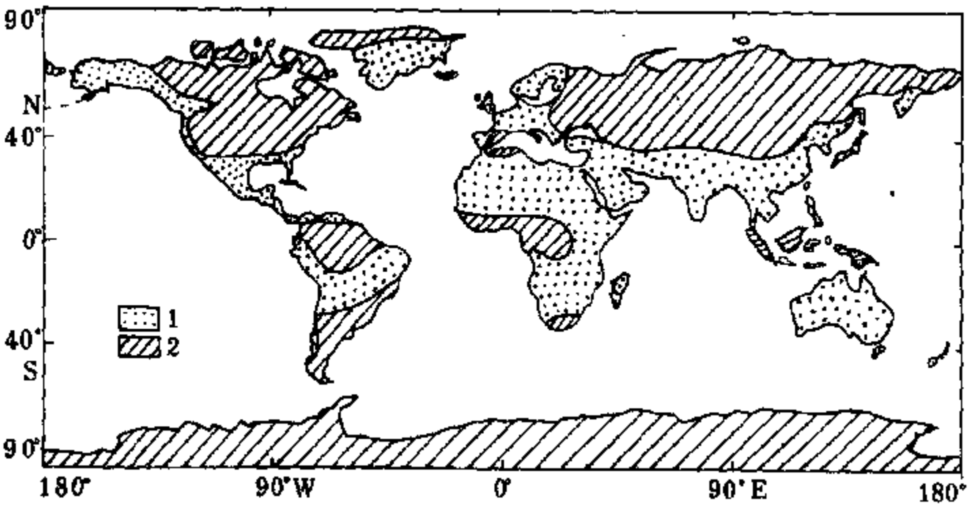


图 10.19 根据气候模型和重建古气候研究得出未来地球上较温暖区域土壤温度变化情况

（据 Kellogg，1987）

1 比现今变得更加潮湿区域；2 比现今变干区域

式所得出的结果，在实证方面也遇到一些困难。倒如，大气 CO_2 的增加导致全球地表气温呈纬向变化，将引起海冰和冰川的溶化，最终引起海平面上升。图 10.20 给出了实际观测到的海平面变化情况，由图可见，由模式计算所得出的海水的热扩张还不足以解释实际观察到的海平面变化。对此，也有不少学者进一步提出了若干解释，但都还没有定论。

海平面上升问题是一个引起很大关注的环境问题，如果如图 10.21 所示的海平面上

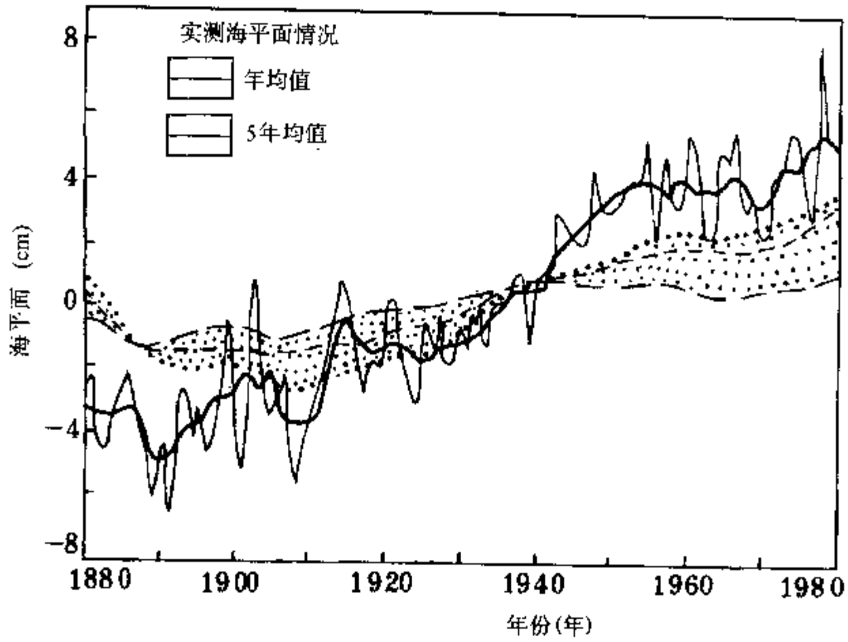


图 10.20　实测海平面随时间变化及由海水热扩张引起的海平面变化计算值变化范围（阴影区）

（据 Gornitz）

点线为 5.6℃时的 ΔT_{eq}；长划线为 1.4℃时的 ΔT_{eq}

升现象发生了，那么世界上许多区域将面临被海水淹没，不仅太平洋上的珊瑚礁岛国将

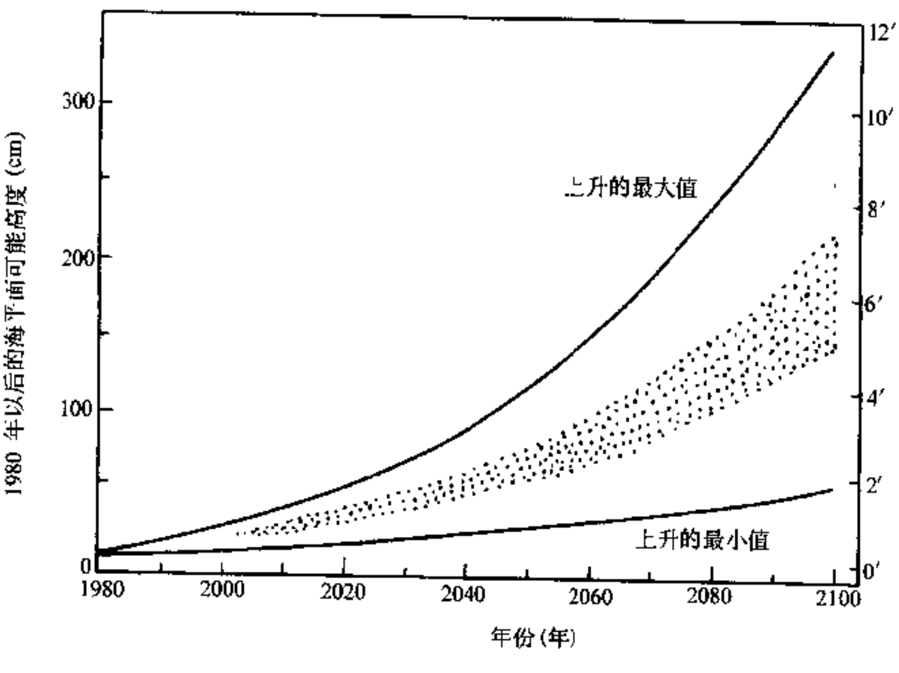


图 10.21　温室气体含量增高引起的气温增加导致海平面上升的各种可能情形

（据 Hoffman 等，1983）

黑点区为海平面上升的可能区域

被吞没，孟加拉海湾地区可能被淹没，许多岛屿、沿海大陆和城市将可能受到危害。另外，如果图 10.21 所示的最大的海平面上升出现的话，海礁生态系统的纵向发育速率可能不能与海水上升的速率同步，导致这些生态系统淹没。据预测，如果所有冰川都溶化，可能使海平面上升达 60m。还有，大气 CO_2 含量的增加，使海洋吸收的 CO_2 量增加，这可能很大地影响海水的化学和海洋沉积物中碳酸盐矿物的沉淀，海洋生态系统将随之发生变化。

无论如何，我们同意这样一种观点：现在要准确预测和评估大气 CO_2 含量的增长趋势和影响是较困难的，存在很多不确定因素；但几乎可以肯定的是，一旦由于人为活动将大量 CO_2 释放至大气环境后，要将这些 CO_2 去除并使之回复至"原来"的状态则要花很长时间才能做到。因此，在没有出现这种状况之前，应加强全球碳循环及其对全球环境变化影响的研究。

第三节　硫循环与全球变化

硫具有从 -2 至 $+6$ 之间不同的氧化态，因而对环境条件的变化很敏感，随环境条件的变化而生成不同种类的化合物；另外，生物作用对硫的全球地球化学循环影响很大，生物作用将硫从一种氧化态氧化为另一种氧化态，并影响体系硫的同位素组成。这些特点，使得硫的全球生物地球化学循环更加复杂。

自本世纪 60 年代以来，由于大气污染，酸雨愈来愈受到世界舆论的关注，与酸雨紧密相关的硫的地球化学问题也受到重视。

由于篇幅有限，在本节中我们仅简略介绍硫的生物地球化学循环模型，以及对中国大陆硫循环研究过程中所取得的一些进展。但要强调指出的是，无论是硫还是碳氮磷，它们的地球化学循环都是全球地球化学循环和生物地球化学循环的基本问题，自 80 年代以来，国际环境科学界已经分别就碳氮硫磷组织了大规模的合作研究，积累了大量科学观测研究资料。在目前正在开展的国际地圈-生物圈计划中，与碳一起，硫和氮、磷等元素的生物地球化学循环问题仍是核心研究课题之一[13]。

一、硫地球化学循环简化模型

相对于碳循环来说，至今对硫的生物地球化学循环的了解更为粗糙，图 10.22 是关于全球硫生物地球化学循环的一个简化模型，其中大部分估算都是不确定的，造成这种状况的原因来自几个方面。

一是地球过程中的一些偶然事件，包括火山喷发和尘暴等，都可以对硫的全球循环产生很大的影响。但是，不管是对火山喷发还是大气颗粒物硫的通量进行定量都是很困难的。Berresheim 和 Jaeschke 等人认为，全球火山年平均将 $1.2\times10^{13}\sim2.0\times10^{13}$g 硫释放入大气。Ivanov 给出硫在大气颗粒中的通量为 8×10^{12}g 硫，其中大约有 8%是由化石燃料燃烧而来的。

二是对来自陆地以及海洋释放的生物成因挥发性硫化物通量的估计的不确定性，不同学者的估算差别很大。这部分可能是因为硫化学性质的活泼性，生物成因挥发性硫化

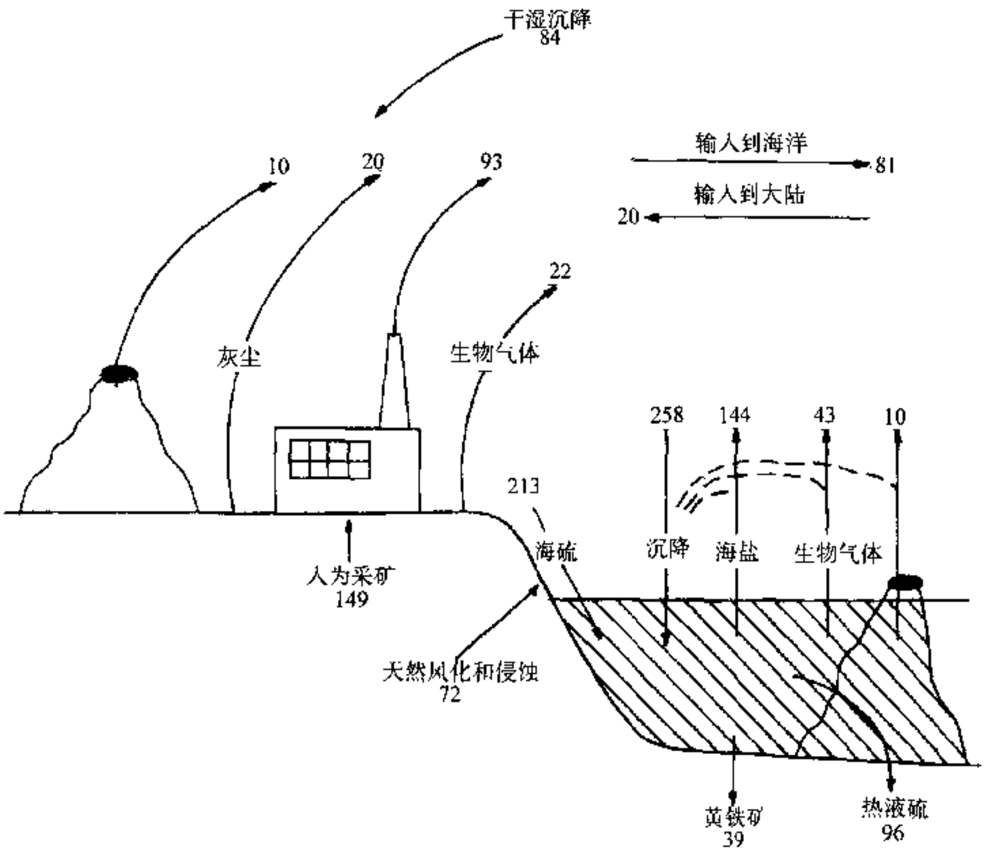


图 10.22 全球硫循环

所有数值的单位为 10^{12}g/a 硫

物的多样性（目前已知挥发性硫化物有 SO_2、H_2S、DMS、DMDS、CS_2 以及 COS 等）导致分析测定的困难，影响释放通量估算的准确性。

三是人为活动对硫循环的干扰很大，因而对全球硫循环通量的估计须不断修正。人类从地壳中不断开采煤和石油，每年使大约 1.5×10^{14}g 硫进入循环，估计这个速率是一百年前的两倍多。在全球硫循环中，人类上述活动的净效应是以消耗还原态硫的库存量为代价，而增加了氧化态（SO_4^{2-}）的库存量。人类活动通过大气和河流水体等的传输，使得硫从陆地到海洋的传输存在一个净通量，而在一百年前，这个净通量是以相反的方向，即海洋向陆地的方向传输的。

无论如何，现在可以肯定的认识是，在全球硫循环中，硫的主要储存库是地壳中岩石如石膏及黄铁矿等矿物，其次是硫以可溶形态存在于海水中。全球硫循环与全球氮循环相似，硫和氮的大部分年输送，都是通过大气途径来完成，而且这个输送中的大部分又是通过微生物产生的含硫还原性气体来完成，这些还原性气体（如前面提到的 H_2S、DMS 等）把硫送往大气，从而为硫的全球循环提供了相对快的周转速率。

二、中国大陆上的两个硫循环系统

1. 青藏高原隆起与中国大陆硫循环

上述硫的全球生物地球化学循环模型，提供了一个硫全球循环的轮廓，显然它还是很粗糙的，不论是在它的主要库的库存量方面，还是控制它在各库间流动的地球化学过程方面，都有待在地球上一个个区域进行深入研究。

由于河流水、悬浮物和沉积物中硫的含量和硫同位素组成可以认为是流域内基岩、土壤和大气中硫的混合代表，因此，研究河流系统中硫的含量和硫同位素组成可以用来识别河流中硫的来源，可用作在河流系统中硫发生的关键地球化学转化过程的天然标志。

黄河和长江分别是中国大陆北方和南方的主要大河，从径流量看也都是世界级大河。黄河流域和长江流域构成了中国大陆的腹心部份。对黄河和长江硫的地球化学研究，有助于了解中国大陆及其更大范围硫的地球化学行为。

在这方面，一个重要的地质背景，是青藏高原的隆起对中国大陆环境的影响，这种影响在我国西北地区表现得最为明显。自白垩纪末期以来印度板块向欧亚板块持续的挤压，青藏高原发生了整体性的大幅度隆升，同时伴随出现秦岭、祁连山的上升形成。青藏高原隆升结果，引起了一系列相互关联的重大环境变化。首先，改变了东亚大陆大气环流模式，出现南北两支西风带，东南季风和西南季风对我国西北地区的影响大大减弱，西北地区在全球气候波动的背景下发生了日趋寒冷和干燥的变化；这直接导致了塔克拉玛干及其临近内陆地区的沙漠化过程；青藏高原隆升一方面使得高原上出现湖泊，同时使青藏高原隆起边缘地区的湖泊往盐湖方向发展；日益严重的沙漠化，使沙漠和戈壁中的细粒粉尘发生搬运并发育黄土堆积；在这一连串重大环境地质事件后面的一个环节，可能是黄河的形成和演变，正是青藏高原隆起及一系列陆内块体的碰撞，改变了青藏高原东北缘地表径流的方向和增强了河流下切侵蚀作用，并使原先曾经发育在该区的古湖泊发生了贯通，从而最终导致现代黄河河系的形成。

这种地质背景，一方面塑造了黄河多泥沙的特征，黄河携带巨量泥沙主要是发生在这种地质背景中的一种自然环境地质过程的结果，具有天然成因的本质，从主要部分看它不是中华民族破坏黄土高原生态环境的结果。叠加在这种自然过程之上的人为活动的影响，从历史时期到现在虽然在逐渐增强，但总的说来，相对自然过程的影响仍较小。据近年来中国科学院黄土高原综合科学考察队等人的估算，现今黄土高原自然过程侵蚀量仍占总侵蚀量的70%～75%，即黄土高原至今仍以自然侵蚀为主；另一方面，这种地质背景必然会给黄河水化学烙上印记，一些敏感的元素如硫的地球化学行为将发生特殊变化，与仅仅隔着一个秦岭的长江形成不同的特征。

2. 黄河与长江水硫同位素组成分异

对长江和黄河干流水可溶性SO_4^{2-}浓度及其硫同位素组成的测量结果如图10.23和10.24所示。

由图10.23可见，从上游至下游，黄河水SO_4^{2-}浓度变化范围大，从7.5～108mg/l，

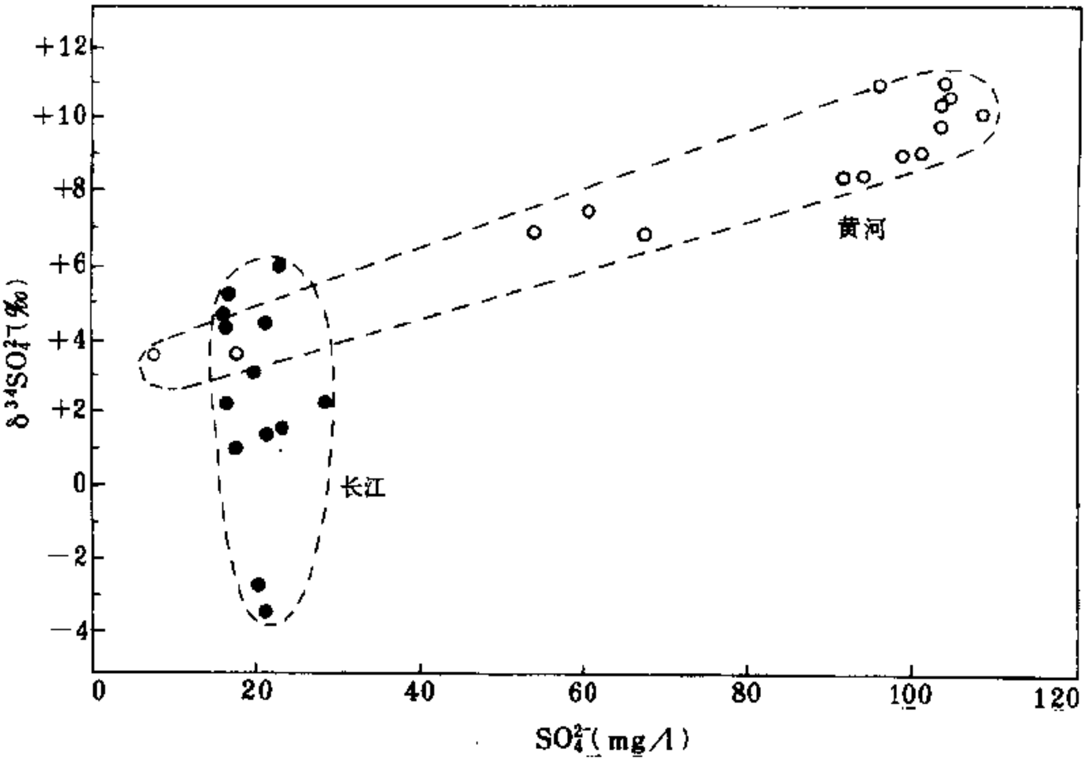


图 10.23 黄河与长江水体硫同位素组成

(据洪业汤等，1995)

平均值为 81.0mg/l；$\delta^{34}SO_4^{2-}$值的变动范围也很大，但均在正值范围内，为 +3.57‰～+11.1‰，平均值为+8.44‰；黄河水 $\delta^{34}SO_4^{2-}$值与 SO_4^{2-}浓度间几乎呈线性相关。与此成为对照的是，长江水 SO_4^{2-}浓度变化范围较小，为 16.7～28.4mg/l，平均值为 20.5mg/l；$\delta^{34}SO_4^{2-}$值变动在－3.47‰～＋5.94‰之间，平均值为＋2.25‰；长江水 $\delta^{34}SO_4^{2-}$值与 SO_4^{2-}浓度之间未见明显的相关性。如果把流量因素考虑在内，则黄河和长江水同位素的流量加权平均值分别为＋9.2‰和＋1.3‰。

如果把黄河和长江水 $\delta^{34}SO_4^{2-}$值与世界一些主要大河的 $\delta^{34}SO_4^{2-}$值比较，可以发现，除了澳大利亚的一些河流具有一个推测较重的 $\delta^{34}SO_4^{2-}$值外，黄河可能属于全球具有平均最重的 $\delta^{34}SO_4^{2-}$值的大河，而长江则属于具有平均最轻的 $\delta^{34}SO_4^{2-}$值的大江。由此揭示，由西向东流经中国大陆中部，一南一北的两条大河，在 SO_4^{2-}浓度和 $\delta^{34}SO_4^{2-}$值这两个指标上，具有明显的地球化学分异：黄河水以富集重硫同位素为特征，具有很高的 SO_4^{2-}浓度；而长江水则相对亏损 $\delta^{34}SO_4^{2-}$，SO_4^{2-}浓度较低。

黄河具有范围较宽且异常重的 $\delta^{34}SO_4^{2-}$值和高的 SO_4^{2-}浓度，除应考虑黄河流域近十来年长期处于干旱状态，1993 年又是枯水枯沙的影响外，更主要的是表明黄河有特殊的成因环境和硫来源。图 10.24 显示了黄河干流水体 $\delta^{34}SO_4^{2-}$值、SO_4^{2-}浓度和河流含沙量的沿程变化情况，由图 10.24 可见，从上游到下游，随着环境条件的改变，它们出现不同的变化，现分述如下。

大致在龙羊峡以上黄河上游河段，黄河穿行于海拔 3 000～4 000 米的青藏高原东北

缘高山草甸、高寒草原地区，两岸多湖泊、沼泽和草滩，地面植被覆盖好，黄河含沙量小。对玛曲、循化两个河段采样分析表明，平均 SO_4^{2-} 浓度为 12.8mg/l，平均 $\delta^{34}SO_4^{2-}$ 值为 +3.58‰，为黄河中硫同位素组成最轻，SO_4^{2-} 浓度最低的河段。尽管如此，它比长江和一些世界大河的硫同位素组成仍偏重，它可能反映黄河上游地区广泛分布的盐湖蒸发岩对黄河水质的影响。如前述，由于青藏高原隆起，气候逐渐干燥，原先广泛发育于高原北部的古湖泊经历了蒸发量加大、盐分累积、硫同位素分馏的地球化学过程，成为上游黄河 SO_4^{2-} 离子的主要来源。

大致从龙羊峡以下至三门峡，进入黄河中游地区，黄河水的 SO_4^{2-} 浓度和 $\delta^{34}SO_4^{2-}$ 值均发生了显著的增高增重。这一增高增重表现为渐进的、累加的过程，反映了区域内不同的成因环境和硫来源对黄河的综合影响。首先，黄河出龙羊峡以后，经循化进入黄土覆盖区，黄河水的 SO_4^{2-} 浓度和 $\delta^{34}SO_4^{2-}$ 出现第一次明显的增高和增重，靖远、中卫和青铜峡三个样点的平均 SO_4^{2-} 浓度和 $\delta^{34}SO_4^{2-}$ 值分别达到 60.7mg/l 和 +7.11‰；由青铜峡至河口镇，黄河沿鄂尔多斯高原的西北和北部边界流动，依次在毛乌素沙地、乌兰布和沙漠和库布齐沙漠边缘流过，气候干燥，河流水蒸发量大，加上受沙漠风沙以及该段流域内蒸发岩的影响，黄河水的 SO_4^{2-} 浓度和 $\delta^{34}SO_4^{2-}$ 值进一步增高增重，如澄口和河口镇两河断面的平均 SO_4^{2-} 浓度和平均 $\delta^{34}SO_4^{2-}$ 值分别为 93.2mg/l 和 +8.47‰；黄河由河口镇拐入晋陕峡谷后，进入黄土高原严重侵蚀地区，随着黄河沙量的急剧增高，黄土中的可溶性硫酸盐对黄河水进一步发生影响，黄河水的 SO_4^{2-} 浓度和 $\delta^{34}SO_4^{2-}$ 值在很高很重的

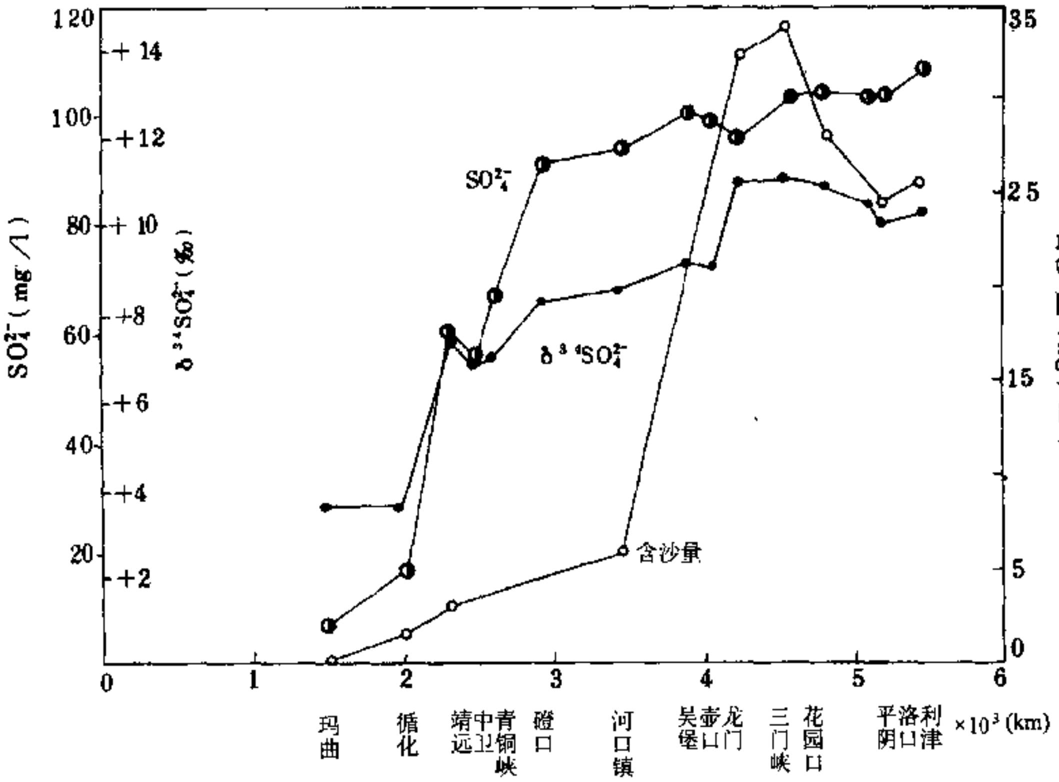


图 10.24　黄河水的 SO_4^{2-} 浓度、$\delta^{34}SO_4^{2-}$ 值和和含沙量的沿程变化

（据洪业汤等，1995）

基础上再次进一步增高增重，在吴堡和壶口河段已分别达 100mg/l 和+9.13‰，到龙门和三门峡更进一步分别达 100mg/l 和+11.1‰，成为全黄河中 SO_4^{2-} 浓度和硫同位素组成最高最重的河段。

黄河出三门峡以后，经孟津进入黄河下游。除在孟津至郑州桃花峪之间纳入伊洛河、沁河和大汶河等支流外，无其它支流携带可溶性硫酸盐汇入黄河，相反黄河干流被人为地约束在黄河大堤之间，成为一种特殊的泥沙沉积环境。因此，黄河水继续保持上游形成的高 SO_4^{2-} 重同位素组成的特征入渤海。有一点或许值得注意，三门峡以下黄河水的 $\delta^{34}SO_4^{2-}$ 值表现出规律性的、稍许逐渐变轻的趋势，除接近黄河出海口的利津点以外。这种现象是否由于黄河泥沙在下游的大量沉积过程引起了硫同位素分馏作用，还有待进一步研究。

综上所述，由于青藏高原大幅度隆起，我国西北地区的气候发生了日趋干燥的重大变化，相继出现了沙漠化、黄土堆积和高含沙量黄河等重大地质过程。对这类环境变化敏感的地表硫元素地球化学循环，向着富集 SO_4^{2-} 和重硫同位素组成的方向进行，黄河成为一条具有高 SO_4^{2-} 和重硫同位素的世界级大河。被秦岭相隔的黄河与长江形成显著的地球化学分异，黄河流域和长江流域成为中国两类不同的硫地球化学系统。在研究中国大陆硫和其他元素地球化学循环对全球变化的影响，以及研究全球变化对中国大陆影响时，对由于青藏高原隆起而引起的中国大陆这一基本分异格局都应给予注意[4]。

3. 煤的同位素组成特征及燃煤过程硫同位素分馏

在黄河流域和长江流域自然环境差异的基础上，还叠加有不同的人为活动影响。对硫循环来说，首先值得考虑的是煤中硫的含量和人为燃煤过程中发生的硫同位素分馏作用。

对中国 15 省区统配煤矿和一些重要煤矿煤样的研究表明，长江以北地区煤的平均含硫量为 0.77%，煤中总硫的平均 $\delta^{34}S$ 值为+3.68‰；长江以南地区煤的平均含硫量约为 1.71%，平均 $\delta^{34}S$ 值为-0.32‰。这就表明，中国北方煤以相对重的 $\delta^{34}S$ 值和低的含硫量为特征，而南方煤以相对轻的 $\delta^{34}S$ 值和高的含硫量为特征。中国煤的硫含量和硫同位素组成这种明显的区域分异，是研究人为燃煤活动引起的区域性大气污染和酸性沉降的重要背景。

当利用硫同位素作标记，研究燃煤活动对环境的影响时，除了解所用原煤的硫同位素组成特征以外，还应了解燃煤过程的硫同位素分馏作用。Nakai 和 Jesen 首先研究了这一过程，他们在实验室的玻璃系统中进行燃煤实验，首次发现了燃煤释放的 SO_2 气体的硫同位素组成相对富集 ^{32}S，即富集轻硫同位素，但作为同位素质量平衡的相对富集 ^{34}S 的燃煤产物是什么，却未获得明显结果。

洪业汤等人没有在实验室内重复 Nakai 等人的工作，而是到燃煤现场进行实测研究，工业燃煤以贵阳市火力发电厂的三号锅炉为代表，它有一个 100m 高的烟囱。实验设计收集如下样品：

燃煤释放的 SO_2 气体以国际上采用的氧化铅作吸收剂。为确定与烟气 SO_2 同时排出的烟尘颗粒物对氧化铅的作用，以玻璃纤维滤膜、涤纶布料、棉花和粗滤纸等不同疏密物质作阻隔颗粒物材料。将上述吸收器放入一带有遮雨盖子的鸟笼状容器内，利用容器

对烟囱排出颗粒物的阻挡沉积作用，而同时达到收集颗粒物的目的。炉渣直接取自锅炉炉膛排出物。锅炉水廉出尘物采自除尘器排水口。在对锅炉用煤来源仔细调查基础上，对每一来源煤矿的供煤，每5t取500g混合样，以保证样品的代表性。

上述采样装置放置在100m高烟囱顶部烟道内7天后收回。根据上述实验设计，对以贵阳电厂为代表的工业燃煤现场观察结果，列于表10.3。

表10.3 工业燃煤硫同位素分馏实测结果

观测对象	$\delta^{34}S_{CDT}$（‰）
烟囱顶部烟尘颗粒物	−2.15
烟气 SO_2（铝罐，玻纤滤膜封口）	−17.06
烟气 SO_2（滤纸，外包玻纤滤膜）	−17.46
烟气 SO_2（白布，外包白布过滤）	−15.75
烟气 SO_2（涤纶布，外包涤纶布）	−14.12
烟气 SO_2（滤纸，外包滤纸）	−11.01
除尘废水	−8.44
炉渣	−6.38
煤	−6.39

用铝罐等不同材料作吸收剂氧化铅的衬垫物的几组吸收器，都成功地吸收到了燃煤释放出的 SO_2，而且它们的 $\delta^{34}S$ 值都比较接近，平均值为 −15.06‰。与所用煤总硫的 $\delta^{34}S$ 值（−6.39‰）相比，燃煤释放的 SO_2 硫同位素组成明显较轻，两者相差 8.67‰。这样，首次用现场实测结果，证实了 Nakai 和 Jensen 在实验室中的发现，即燃煤过程中，释放出的 SO_2 气体的硫同位素组成，相对所用煤有富集轻硫同位素的现象。

新的发现是，燃煤余烬即炉渣中硫的 $\delta^{34}S$ 值和煤的 $\delta^{34}S$ 值比较接近，未见规律性明显变化；但相对于煤和烟气 SO_2 来说，燃煤过程中排出的烟尘颗粒物明显富集 ^{34}S，颗粒物中 $\delta^{34}S$ 值达 −2.15‰，比煤的 $\delta^{34}S$ 值高 4.24‰。

对居民日常生活用煤炉的实测结果，也重现上述硫同位素分馏现象。民用炉燃煤释放的 SO_2 气体和颗粒物的硫同位素组成，相对煤分别富集轻硫和重硫同位素，相差达 7.63‰和 5.38‰。

据此，已可能较完整地提出实际燃煤过程中的硫同位素分馏规律，即工业和民用炉燃煤的结果，释放出的 SO_2 气体总是比原煤相对富集轻硫同位素；而释放出的颗粒物总是比原煤相对富集重硫同位素；而燃煤余烬即炉渣的硫同位素组成未见规律性变化（图10.25）。

上述燃煤硫同位素分馏规律的环境地球化学意义在于：一方面，根据煤的硫同位素组成，可以预测一旦燃烧使用后，释放产物的硫同位素组成的演变方向；另一方面，燃煤结果，将人为地向大气环境放出 SO_2 气体和颗粒物这两种带有不同同位素标记的污染物。由于 SO_2 气体和颗粒物在大气环境中的滞留时间、传输距离和所参与的物理、化学和生物作用都不同，即以不同的方式和贡献对地球环境质量发生影响，它们所带有的不同硫同位素标记，为跟踪它们的运动、识别它们的不同影响提供基础。在1986～1989年期间，在连续测定贵阳地区各次降雨硫同位素的基础上，根据上述研究成果和其他大气化学研究成果，得以首次定量地区分燃煤释放的 SO_2 气体、颗粒物以及生物释放等不同

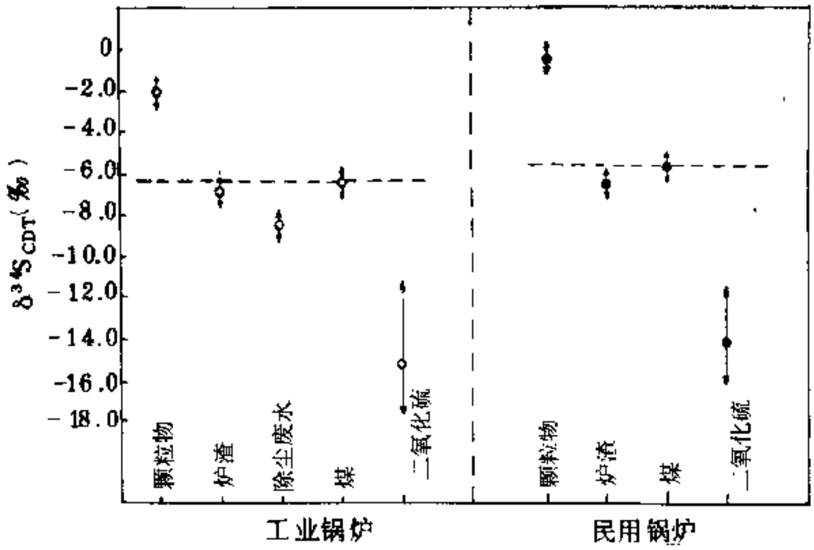


图 10.25 燃煤过程硫同位素分馏

（根据洪业汤等，1992）

来源硫对贵阳地区降雨总硫的不同贡献[7]。

4. 大气降水的硫同位素组成

以两河流域为代表的我国北方和南方自然环境的差异，以及北方和南方煤的硫含量和硫同位素组成的明显区别，有可能直接影响中国南北方大气降水的硫同位素组成。

由表 10.4 可见，我国南北方大气降水硫酸根的硫同位素组成，似乎成一种分异格局：

表 10.4 中国南北方大气降水硫同位素组成

地点	时间	$\delta^{34}S$ (‰)	地点	时间	$\delta^{34}S$ (‰)
拉萨	7月	−6.00	乌鲁木齐	7月	+7.86
贵阳	2月	−2.96	北京三里河	2月	+6.78
清镇	2月	−4.68	北京八达岭	2月	+8.98
乌江	2月	−3.83	哈尔滨	2月	+5.39
贵定	2月	−3.76	潼关黄河水	7月	+4.88
威宁	7月	−7.06	花园口黄河水	7月	+11.0
深圳	7月	−5.36	洛口黄河水	7月	+5.31
贵阳南	7月	−4.54	利津黄河水	7月	+9.34

在长江以南地区，由拉萨经贵阳往深圳地区，雨水相对富集^{32}S；与此对照的是，在长江以北地区，由乌鲁木齐经北京往哈尔滨地区，大气降水的 $\delta^{34}S$ 值均为正值，降水相对富集^{34}S。如前所述，中国南方和北方在生物，土壤和气候方面均有较大差异，有可能对地表环境中挥发性硫化物的生成，释放及硫同位素分馏过程产生不同影响。但目前还缺乏系统的观测资料，同时也还不清楚天然地表环境的这种差异是否已经对大气降水的硫同位素组成发生影响；另一方面，对中国煤的硫同位素组成研究曾发现，中国北方主要煤矿煤以较低的含硫量和较大的 $\delta^{34}S$ 值为特征，而中国南方则以较高的含硫量和较小的

$\delta^{34}S$值为特征；对燃煤过程中的硫同位素分馏规律研究还发现，工业和民用炉燃煤结果，释放出的 SO_2 气体总是比原煤相对富集轻硫同位素，而释放出的烟尘颗粒物总是比原煤相对富集重硫同位素。据此可知，燃煤结果释放入大气环境的 SO_2 气体和颗粒物的 $\delta^{34}S$ 值，一般的说，南方的可能分别要比北方的小。考虑到煤炭是我国的主要能源，中国南北方的硫同位素组成特征及燃煤过程中发生的硫同位素分馏效应，可能与中国南北方自然环境条件的差异一起，成为中国南北方大气降水硫同位素组成分异的重要原因。

作为地球表面系统和大气之间物质交换的结果，大气降水的硫同位素组成还表现出季节性的波动规律。从 1987 年 1 月至 1989 年 12 月三年期间，在贵阳地区连续采集大体积雨样 150 个，对其雨水化学和硫同位素组成进行了研究。雨样硫同位素组成的测定结果如图 10.26 所示。

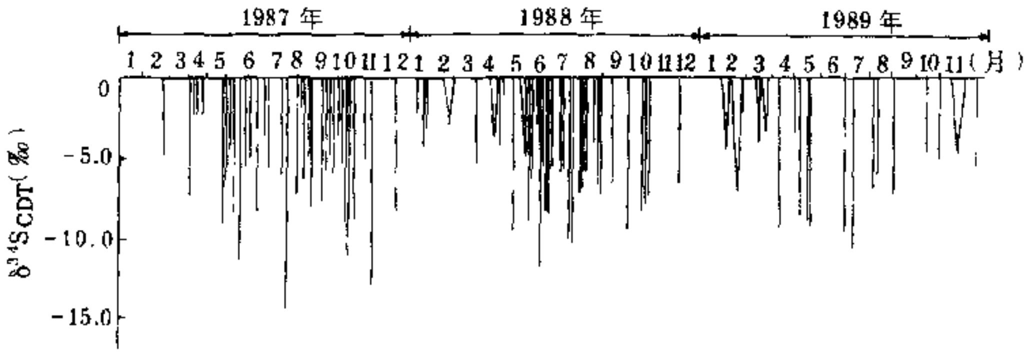


图 10.26　贵阳地区雨水的硫同位素组成

(根据洪业汤等，1994)

由图 10.26 可见贵阳地区降雨的两个重要特征：首先，如前述，在全年所有各次降水中，雨水的 $\delta^{34}S$ 值均为负值，表明贵阳地区全年降雨均以富集轻硫同位素为特征；另一个重要特征是，雨水的 $\delta^{34}S$ 呈现规律的波动性或连续的季节性变化。由每年 1 月或 2 月时的 $\delta^{34}S$ 值的最大值逐渐减小，在 7 月或 8 月时达到最小值，然后又逐渐增大。从季节上看，每年冬春季，即大约 10 月至 4 月期间，雨水的 $\delta^{34}S$ 值平均较大。连续 3 年冬春季雨水 $\delta^{34}S$ 值的平均值分别为 $-3.08‰$，$-2.49‰$，和 $-5.10‰$，最大值一般出现在每年的 1 月或 2 月；在夏秋季，即大约 5 月至 10 月期间，雨水平均 $\delta^{34}S$ 值较小。连续 3 年夏秋季雨水 $\delta^{34}S$ 值的平均值分别为 $-5.78‰$，$-6.70‰$和 $-8.08‰$，最小值通常出现在 7 月或 8 月，冬季雨水 $\delta^{34}S$ 值平均较夏秋季的大 3.3‰。

类似的波动现象在贵阳以外地区，如乌江，贵定和清镇等农村地区大气降水中也可见到。以上结果揭示，在贵阳及其临近地区全年降水均以富集轻硫同位素为特征的背景条件下，夏秋季雨水较之冬春季雨水更加富集轻硫同位素，而每年 7 月或 8 月是全年最富集轻硫同位素的季节。

上述研究结果可与加拿大大湖区的研究结果进行对比。由图 10.27 可见，在大湖区的城区，乡村和边远地区，雨水的 $\delta^{34}S$ 值均有季节性波动，也是夏秋季相对冬春季富集轻硫同位素，每年的 7 月或 8 月也是雨水最富集轻硫同位素的季节。但有一点显著不同，大湖区雨水的 $\delta^{34}S$ 值均为正值，雨水硫同位素组成的季节性波动是在全年降水均以富集重硫同位素的背景下发生，与贵阳及其临近地区的现象正好相反。这一对比结果提示，除

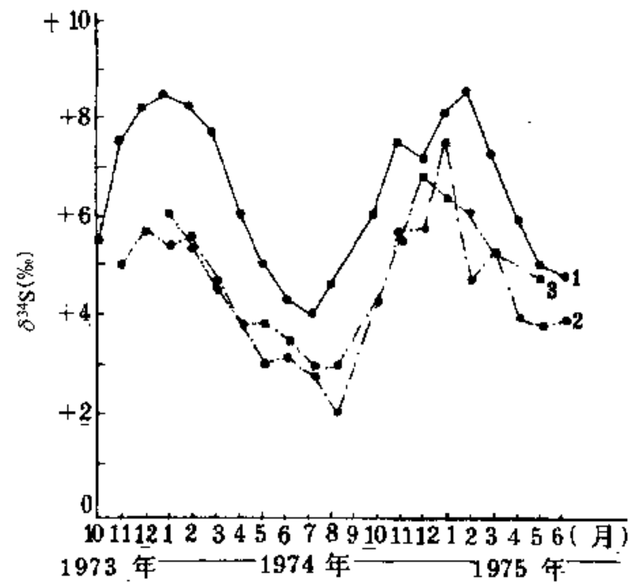


图 10.27 加拿大大湖区雨水 $\delta^{34}S$ 值的季节波动

(据 Nriagu and Coke，1974)

1 城市地区；2 僻远地区；3 乡村地区

了局地性的因素以外，还存在着某种全球性共同因素，导致大气降水的硫同位素组成形成相似的波动规律。

根据现有研究，这种全球性未知硫源很可能是硫的天然生物源。以往的研究已证明在地表还原条件下，硫酸盐被微生物作用发生的硫同位素分馏，导致生物成因硫化物的 $\delta^{34}S$ 值通常很小（图 10.28）。地表各种还原性环境，如海洋沉积物，湖泊沉积物，沼泽湿地等都是挥发性硫化物的天然释放源，水稻田作为挥发性硫化物生物源的研究已有报道，近年来，随着把水稻田环境作为大气温室气体甲烷的重要释放源，对水稻田环境中甲烷和挥发性硫化物的生成、转化和释放的研究越来越重视。值得注意的是，西南地区水稻生长时期大体从 5 月到 10 月，与该区大气降水特别富轻硫同位素在时间上是一致的[6]。

从实验上更广泛和深入地研究中国南北方环境稳定硫同位素组成的特征，以及水稻田环境硫的地球化学行为，对阐明地-气系统中硫的交换及其对生态环境的影响有重要的意义[5]。

5. 评估酸雨硫来源的同位素模型

正如前述，人类活动对硫的全球循环形成很大的扰动，大量使用煤等矿物燃料的结果，在很多地方形成严重的酸沉降污染。为了有效的控制酸沉降污染，往往想了解酸雨中硫的可能不同来源。世界上许多科学工作者都试图利用硫同位素作指示，推断不同来源硫对酸雨硫的贡献，至今还没有成功的例子报道。

在研究中国西南酸雨时，对应用同位素技术评估贵阳地区酸雨中硫的不同来源贡献，做了首次尝试，现将其基本原理和结果介绍如下。

构建评估酸雨硫来源的同位素模型必须是在对研究区酸雨的形成有深入了解基础

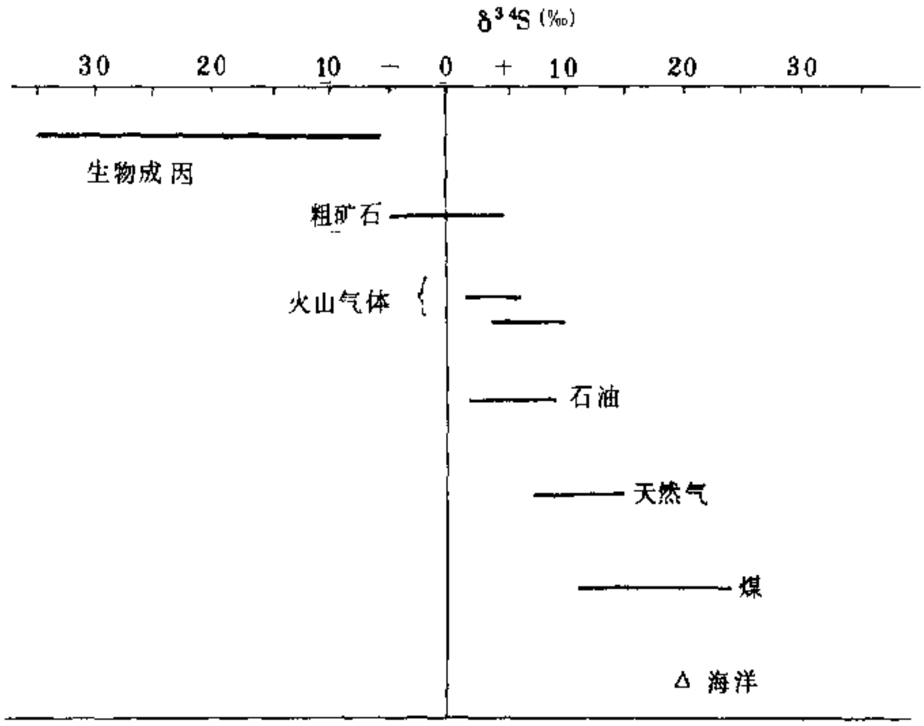


图 10.28 不同来源硫典型 $\delta^{34}S$ 值

(据 Dequasie and Grey)

上。通过多学科工作者十来年对西南地区酸雨的系统研究，对西南酸雨的形成、分布、时间和空间上的变化，大气化学和大气物理过程，酸性物质的来源和排放特征，对生态系统的影响等，积累了丰富的基础资料。逐渐弄清楚了中国西南酸雨在若干方面与西欧和北美的酸雨有显著不同。例如，在国外酸雨往往和大气污染物的远距离传输相提并论，加拿大抱怨美国输送来了大气污染物，英国在把它的污染物用高烟囱送往北欧的同时，它也接受了南部和周围邻国传输来的大气污染物。因此，酸雨往往是大面积的区域性的问题，酸性污染物进入降水的过程往往发生在高空云层内。但是中国西南地区酸雨与国外不同，酸雨和大气污染是以城市为污染中心，向郊区和远郊农村递减，有明显的局部性分布特征，因为西南地区不存在国外那种高烟囱排放污染物，多数都是中、低烟囱排放污染物。因此，在西南地区，污染物进入降水的主要过程，是当大气降水时，对这些酸性污染物的云下洗脱过程。大量的研究还证明，中国西南地区酸雨是硫酸型的，SO_4^{2-}离子约占降雨阴离子总量的 90%，不同于西欧，北美通常以硫酸为主，同时硝酸也占相当大比例的酸雨。

图 10.29 显示酸雨中可能的各种硫来源，可见来源是很多样的。幸运的是，经过多学科多年系统的调查，证明西南地区酸雨中的硫，主要有两大类来源，一是大气降水对大气颗粒物中硫的洗脱，是降水 SO_4^{2-} 的主要来源；另一是大气降水对 SO_2 的洗脱，SO_2 被溶解于雨水中，再氧化为硫酸。这样就为应用硫同位素技术评估硫来源提供了近似或简化处理的依据。

如前所述及，对贵阳地区降水大气硫同位素组成测定结果，发现雨水的 $\delta^{34}S$ 值呈现规律的季节性变化，这一重要结果一方面揭示生物源的存在，同时说明季节性气象因子

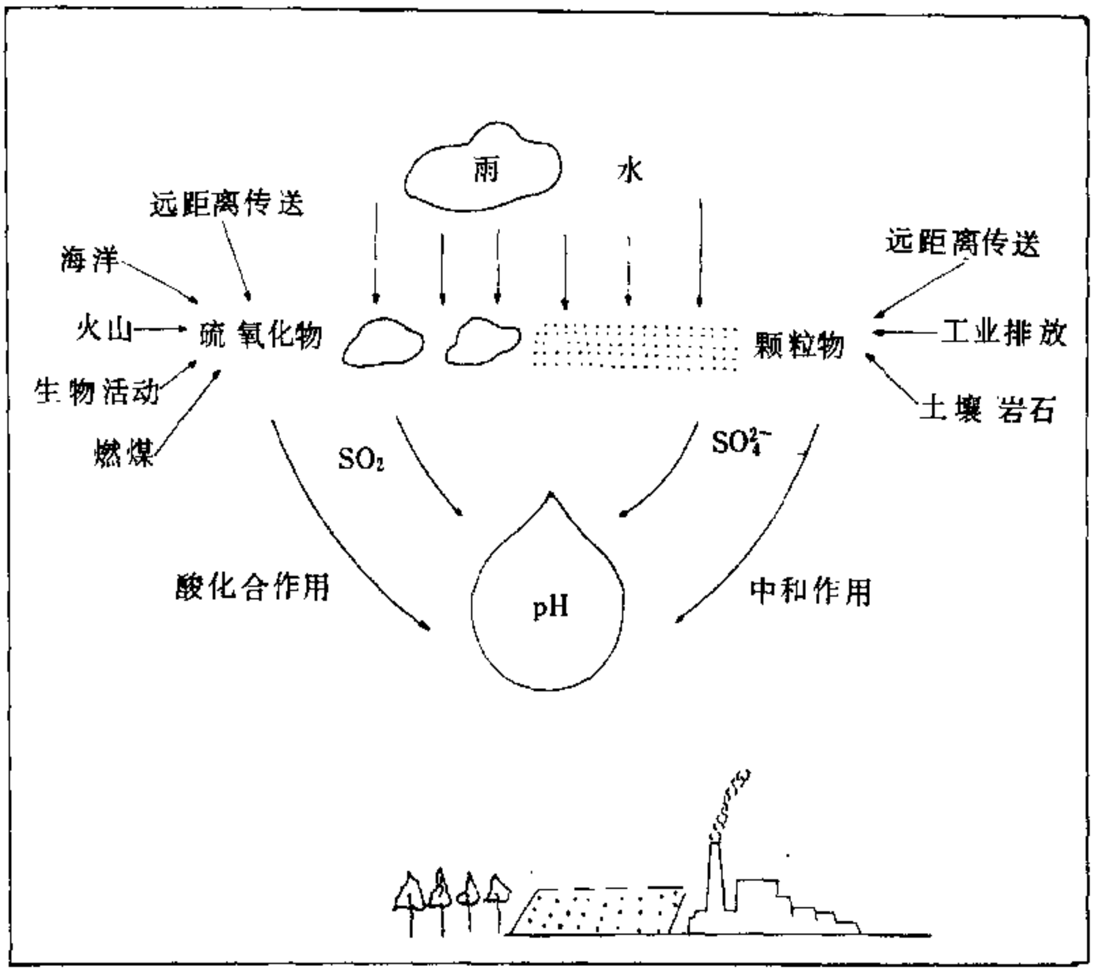


图 10.29 雨水中硫的来源示意图

对雨水硫同位素组成的影响。正是各种硫来源与气象因子的综合作用，才形成了雨水硫同位素组成的季节性波动变化，这是应用硫同位素技术评估酸雨中不同硫来源相对贡献的理论基础。至此，可以尝试性评估酸雨硫来源的同位素模型了。

在夏秋季西南地区降水主要是由于西北地区的小股冷空气与当地暖湿空气相遇，由于当地热对流形成的局地对流性阵性降雨。在这种气象条件下，夏季降雨的硫同位素组成主要受局地人为污染源和生物源的控制。因此，根据同位素平衡，可以列出同位素平衡方程：

$$\delta^{34}S_{雨}=A\times\delta^{34}S_{SO_2}+B\times\delta^{34}S_{颗}+C\times\delta^{34}S_{生} \tag{10.1}$$

$$A+B+C=1 \tag{10.2}$$

其中：

$\delta^{34}SO_{雨}$ 为所研究雨样的总可溶性硫酸盐的硫同位素组成；$\delta^{34}S_{SO_2}$为人为活动释放的 SO_2 的硫同位素组成；$\delta^{34}S_{颗}$ 为研究区大气颗粒物样可溶硫酸盐的硫同位素组成；$\delta^{34}S_{生}$ 为地表生物源释放的挥发性硫化物的硫同位素组成；A、B 和 C 分别是 SO_2、颗粒物和地表生物源对酸雨硫同位素组成的相对贡献系数。

方程式（10.1）虽然已经是一个经过简化的近似模型，但要求解出不同来源对降水

硫的相对贡献还需进一步的假设。

首先，根据西南地区的调查结果，可把$\delta^{34}S_{SO_2}$近似看成是燃煤释放的SO_2的硫同位素组成，因为燃煤释放的SO_2是最主要的SO_2污染源。

其次，地表生物活动释放的挥发性硫化物的$\delta^{34}S$值，应当是通过实际测量来确定的。当前情况下，由于技术上存在一些困难，因此近似利用远离污染源的清洁乡村地区降雨的$\delta^{34}S$值来代替。

至此，用两个联立方程来求解三个未知数（A，B和C），显然还是不可能的。方程式组（10.1）和（10.2）求解成功的关键是通过实验观测确立系数A的值，因为从化学上来说，是可以测量大气降雨洗脱下来的SO_4^{2-}对雨水SO_4^{2-}的贡献。

在冬春季，西南降雨主要是西北气流输送的冷空气和孟加拉湾来的暖空气在西南地区交锋，形成切变线和准静止锋，产生切变降水。在这种气候条件下，冬春季降雨的硫同位素组成主要受局地人为污染源和孟加拉湾海洋硫源的控制，可列出同位素质量方程：

$$\delta^{34}S_{雨}=A\times\delta^{34}S_{SO_2}+B\times\delta^{34}S_{颗}+C\times\delta^{34}S_{海} \tag{10.3}$$

$$A+B+C=1 \tag{10.4}$$

式中$\delta^{34}S_{海}$是海洋含硫气溶胶的硫同位素组成，其余意义与方程（10.1）相同。

在这里，含硫海洋气溶胶的硫同位素组成近似地采用海水$\delta^{34}S$值。同样的，系数A值也是通过实际观测来确定的。值得指出的是，不同时间，不同地点，A值是不同的，需进行实际测定来确定。

从理论上来说，利用方程（10.1）～（10.4），可从不同时间尺度来评估不同地区，不同来源硫对降雨中硫的相对贡献。对1987年至1989年三年每一个月的酸雨作了评估。图10.30显示了三年的评估结果，即不同来源硫对酸雨中硫的相对贡献的一般情况。由图10.30可见：

大气颗粒物是降雨中硫的主要来源，但不同年份和不同季节有变化，通常冬春季的贡献比夏秋季要大，全年平均的贡献约50%。在此次评估中，没有对大气颗粒物的来源本身进行更仔细的评价，没有进一步区分人为来源和天然来源的相对比例，根据对西南地区大气颗粒物的成分和形态研究，认为人为燃煤活动释放的颗粒物是大气颗粒物的主要来源。

燃煤释放的SO_2是降雨中硫量的第二个主要来源，也是冬春季高于夏秋季。由于它是决定雨水酸度的主要酸性物质，它们对降水硫贡献率的季节变化，大致也反应了雨水酸度的季节性变化。

生物活动释放挥发性硫化物的过程，明显受到环境的温度和湿度等条件的影响，其释放强度更具有明显的季节性。由图10.30可见，从4月以后，释放活动逐渐增强，7月前后是生物活动释放挥发性硫化物强度最大的季节，随着秋冬季节的到来而迅速减弱。

由孟加拉湾暖湿气流带来的含硫气溶胶，主要在冬春季节有较多贡献，但总的来说贡献较小，平均为2%，这和具体观察地点位于远离海洋的内陆山区有关。

根据以上对降水中硫来源的同位素示踪模型的评价所获得的一个重要结论是，西南地区酸雨实际可划分出两类不同成因类型的酸雨：即主要由于人为燃煤活动所排放的SO_2气体和颗粒物引起的冬春季燃煤污染型酸雨；以及在生物活动释放挥发性硫化物背

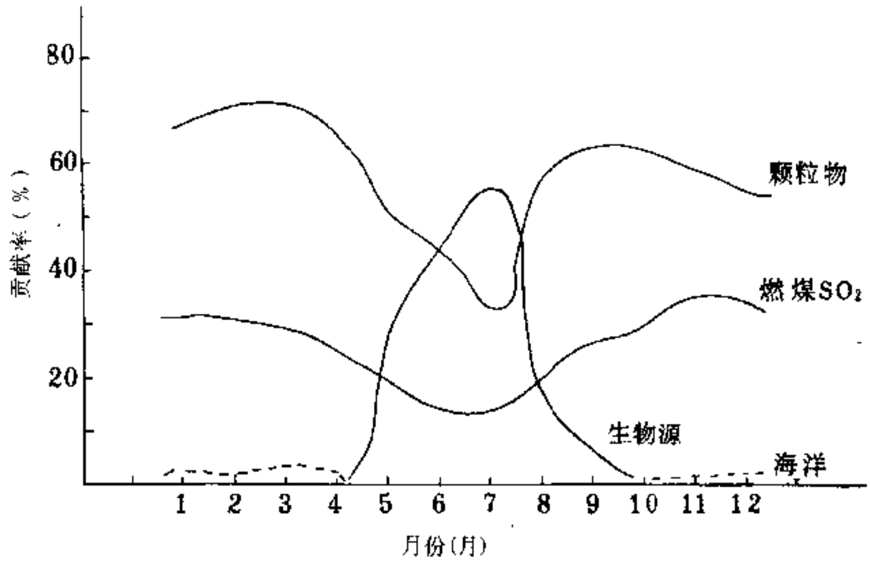


图 10.30 不同来源硫对雨水硫同位素组成的贡献

（据洪业汤等，1994）

景下，被人为燃煤活动沾污的夏秋季酸雨。这两类酸雨的成因不同，酸度不同，对生态环境的影响也不同，这对于客观的评价酸雨的危害和制定控制酸雨的策略是极为重要的。

第四节 陆地生态系统与大气间物质的交换

一、微量气体的地-气交换

由地球表面的岩石、土壤、水体和生物所组成的陆地生态系统，和海洋生态系统一样，与其上部的大气层之间进行着持续的物质和能量的交换，称地-气交换，或陆-气交换，这种物质交换过程包括气态物质的交换、固态物质的交换以及液态物质的交换。这些物质交换过程，特别是气体物质的交换过程主要受到大气层与陆地以及海洋之间界面上生物活动的调节，对人类生存的环境质量起着重要作用。例如，全球大气圈的组成，主要就是生物活动的产物，分子态的氧就是生物光合作用的副产物，而氮气则是在脱氮化过程中由土壤微生物释放出来的。如果没有这种使分子态的氧和氮持续不断再生的生物作用，那么大气圈将趋向于一个以二氧化碳和硝态氮为主的热动力学平衡，地球生态环境就会出现另一种面貌。

近年来，由于引起全球气候可能增暖的温室效应、酸雨、臭氧洞等环境问题的出现，人们对陆地生态环境中进行的含C、N、S等主要的微量气体的释放和吸收过程研究特别关注。一个最著名的例子可能是作为1957～1958年国际地球物理年的一项研究内容，Keeling的研究小组对近25年中大气CO_2浓度的测量结果（图10.12）。由于取样点正确地选择在南极和夏威夷莫纳罗瓦岛顶部，远离短期源和CO_2的沉降区，使得所获得的数

据可避免植物茂盛地区和居民区通常出现的干扰。数据通过平滑处理后，得到了如图10.12所示具有重叠正弦变化的一条大致呈指数增长的曲线。这条曲线所显示的大气CO_2浓度的增加趋势通常被认为是由于人为活动向大气排放二氧化碳的结果。

但实际情况要比上述看法复杂得多。其中一个重要问题是大陆生物圈通过释放和吸收二氧化碳对大气二氧化碳浓度的影响的估计。Woodwill等人根据主要发生在热带的全球森林砍伐情况的估计，认为大陆生物圈释放的二氧化碳在量级上可以同矿物燃料燃烧释放二氧化碳的量相比较，尽管另一些学者（Broker等）未能通过同位素地球化学找到令人信服的证据。应当指出，早在1903年，Svante Arrhenius就提出了大气二氧化碳的“温室效应”假说，他不仅指出地质年代中二氧化碳对地球气候有调节作用，而且讨论了由于农业活动使有机土壤氧化而释放的二氧化碳的影响。

另外，虽然大气圈温室效应主要是水、二氧化碳和臭氧的存在引起的，但其它像甲烷、氧化亚氮、氟氯碳等对温室效应也有相当大作用。这些微量气体浓度的增加对全球变暖的作用可以同二氧化碳增加的作用相比。地-气交换过程中的甲烷和氧化亚氮气体，更主要受陆地生物圈活动来调节。因此，在陆地生态系统和大气层间微量气体的地球化学行为，已成为研究大气圈中温室气体的来源，组成变化及其与气候关系的关键。

当前有关微量气体地-气交换的环境地球化学研究，主要集中在以下几方面：释放源研究；不同释放源对大气气体的相对贡献研究；地-气交换过程中不同微量气体间的相互作用；微量气体地-气交换与全球变化的相互影响；以及测量技术等[12]。由于篇幅有限，本章仅简要介绍前三部分近年研究取得的一些成果。

二、陆地生态系统中微量气体甲烷的释放源及释放通量

确定陆地生态系统中各类微量气体的来源及向大气层中释放的通量，是微量气体地-气交换环境地球化学研究的基础内容。对二氧化碳、甲烷、氮氧化物等微量气体的来源，一般可区分为生物成因和非生物成因的两大类，但对不同的微量气体、其释放源的特征仍有所不同。目前，对陆地生态系统中甲烷释放源的研究进展较快，这与大气中甲烷浓度的明显增加所引起的担忧直接相关。图10.31显示了Rasmussen and Khalil对南极和格棱兰冰岩芯样品中包裹体甲烷浓度的测定结果。由图可见，在距今200年以前时期，冰柱包裹体中甲烷的含量基本维持不变，其平均含量［6.5×10^{-7}（体积比）］还不到目前水平的一半。但自工业革命以来的100多年，冰柱包裹体中甲烷的含量明显增加，迄今为止平均增长率为1.3%。由于已有研究工作证明（Rasmussen and Khalil，1984；Craig等，1988），冰柱包裹体中甲烷的含量能代表当时大气中甲烷的浓度状况，因此图10.31实际也显示了工业革命以来全球大气甲烷浓度持续增长的状况。

甲烷是一种还原性气体，按其成因可将甲烷分为生物甲烷和非生物甲烷两大类。但近年来，也有许多科学家认为这种分类法不太确切，而使用细菌甲烷和非细菌甲烷的区分方法。细菌甲烷是指有机物在还原条件下被微生物和细菌分解而成的甲烷；非细菌甲烷主要与地球内部如火山活动的释放，煤与石油形成过程中伴生的甲烷，天然气以及生物质燃烧释放的甲烷等，这类甲烷都是在还原条件下有机物的高温裂解或经过热催化反应所形成（图10.32）。

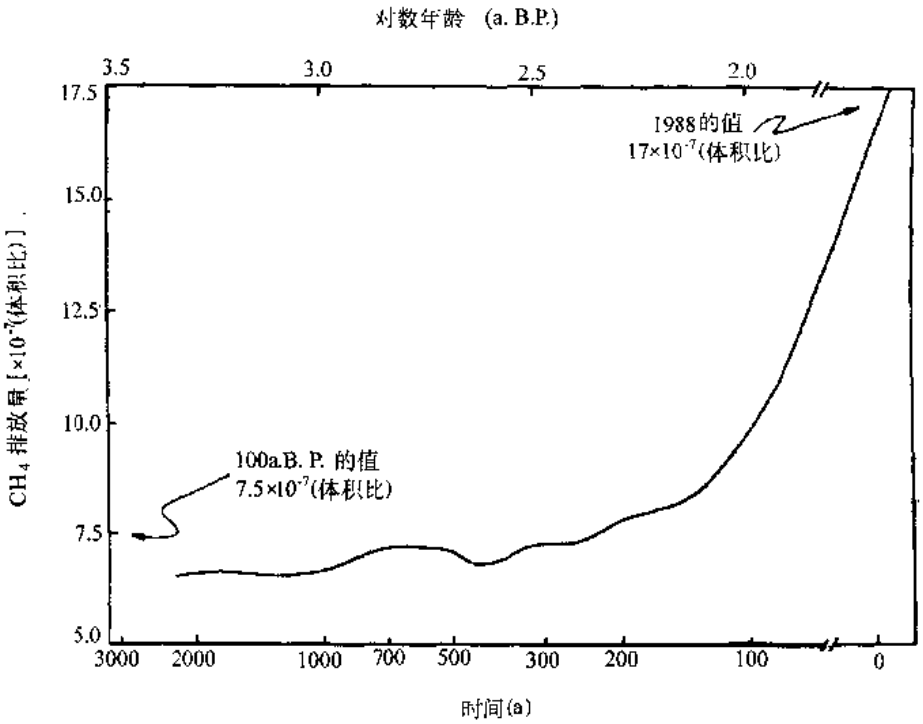


图 10.31 从定年冰芯数据得到的大气甲烷浓度的变化趋势

现在不但识别了陆地生态系统中的若干种甲烷释放源（如图 10.33 所示），而且研究了不同来源释放甲烷的量，尽管不同学者所获得的观测结果变化较大，但是，多数研究工作者都认为，由陆地生态系统释放入大气的几个基本甲烷源是反刍动物、沼泽、湖泊、生物质燃烧、煤气田等（表 10.5）。

表 10.5 不同来源甲烷的释放率

（据 Cicerone and Oremland，1988）

源	年释放 CH_4 (Tg)	范围值 (Tg)
动物肠道发酵	80	65～100
天然湿地	115	100～100
水稻田	110	60～170
生物质燃烧	55	50～100
白蚁	40	10～100
垃圾填埋	40	30～70
海洋	10	5～20
淡水	5	1～25
水合甲烷分解	5	1～100
采煤	35	25～45
天然气钻探、泄漏、运输	45	25～50
总计	540	400～640

* $1Tg=10^{12}g$

1. 动物肠道所产生的甲烷

动物所产生的甲烷是由于动物在消化道内对碳水化合物发酵所产生的。虽然在反刍

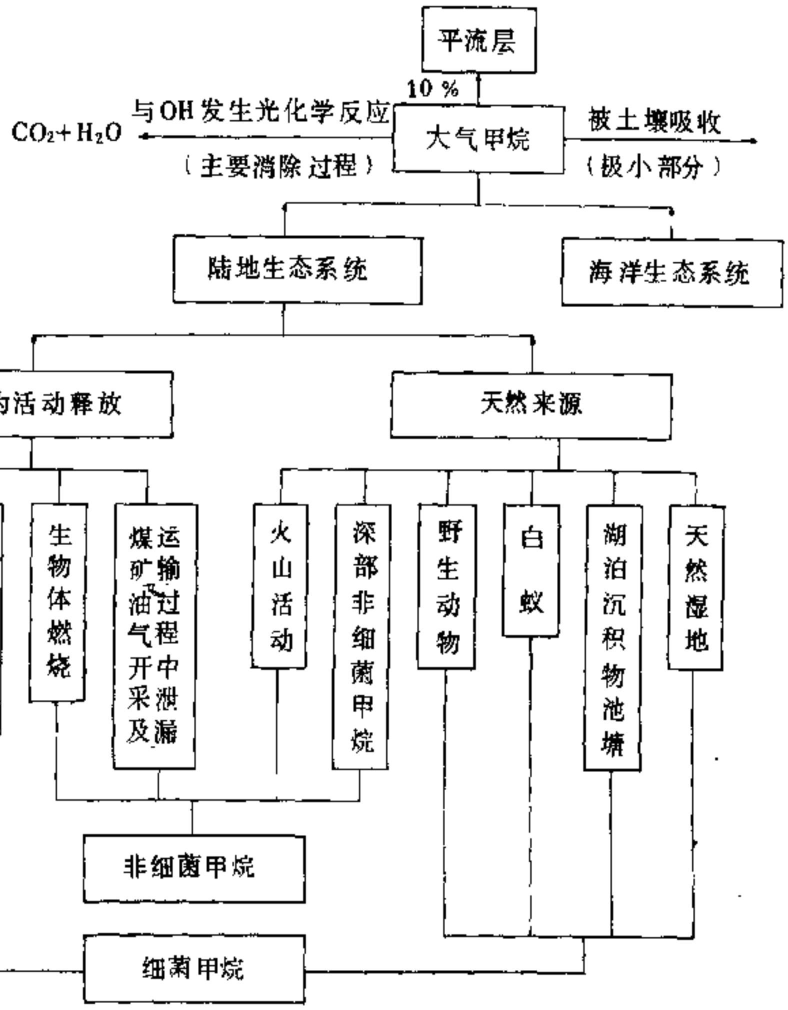


图 10.32 甲烷源与汇示意图

动物体内最多，但几乎在所有动物体内都会产生。表 10.5 的数据是 Crutzen 等 (1986) 估算的。由于喂养家畜的数量不定，饲料的种类及动物的年龄不同都会使产生甲烷的量不同。Crutzen 在计算过程中对这些因素也作了考虑，但仍然存在许多不确定的因素。此外，家畜的数量也在增多，根据 Crutzen 的估计，从 1890 年到现在，家畜（主要是牛和羊）数量的增加使得释放的甲烷量增加了四倍，目前，家畜的年增加量为 1%。

Lerner 等 (1988) 的研究认为全球动物释放的甲烷，有一半是来自于下列五个国家：印度、前苏联、巴西、美国和中国，其余的 50%来源于别的 100 多个国家。动物释放的甲烷有 76%来源于北半球，它对大气甲烷南北半球浓度不一的研究做出了贡献。

动物产生甲烷的多少决定于动物对能量的吸收、能量的消耗以及其肠道的生物特征等。此外，饲料的种类和质量、动物的体重、年龄以及活动量等也影响甲烷的产生。因此，甲烷的释放量不仅随着动物种类的不同而有所不同，而且同种动物不同个体之间也有差别。Crutzen 的分析也同时说明了为了获得全球释放的甲烷量的内在困难，他们的估计总的来说约有±15%的误差。

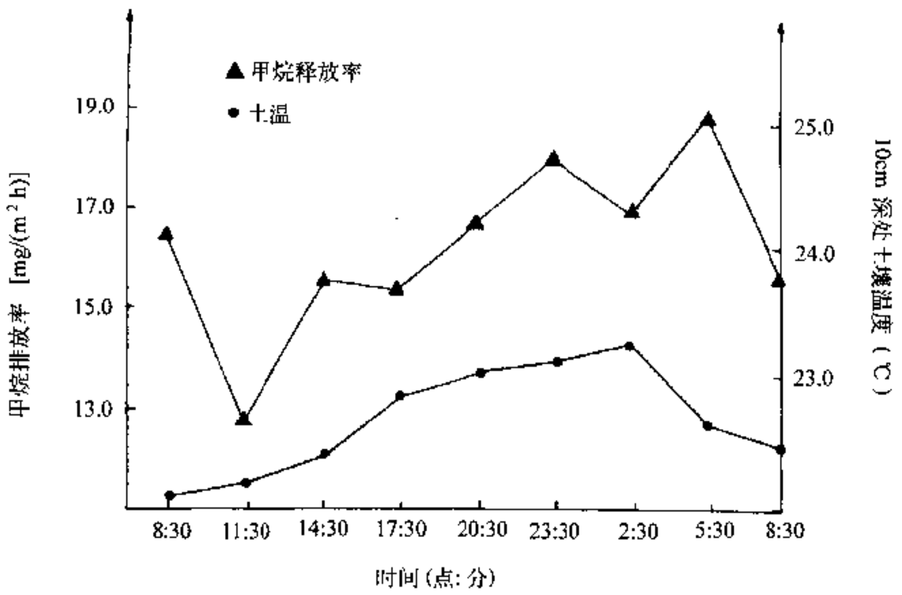


图 10.33　贵州水稻田甲烷释放率 24h 变化与土温记录（均为 3d 平均）
（据李金华等，1995）

2. 水稻田释放的甲烷

水稻田被认为是甲烷的一个最重要来源之一。根据联合国粮农组织的统计，全球水稻的种植面积在 1936～1986 年之间从 8.6×10^9ha 增加到 1.45×10^{10}ha，年增长率为 1.4%。据估计，每年由水稻释放到大气中的甲烷占全球大气甲烷总来源的 20%左右。

1981 年 Cicerone 在美国加州进行了首次田间测量，发现水稻释放的甲烷约有 95%左右是通过水稻的茎释放到大气中，而通过水气界面的扩散或鼓气泡只占很小的一部分。随后在 1983 年他们又进行了测量，发现水稻田释放的甲烷在水稻的生长期有一定的变化规律。这一结果被 Seiler 等 1984 年在西班牙的实验证实。1984～1986 年，Schutz 等人在意大利进行了连续三年的观测，结果发现甲烷释放率不仅存在着季节的变化，而且也存在着日变化规律。甲烷释放的日变化同土壤温度的日变化相关性很强，可见甲烷的释放速率同温度关系很大。施肥对甲烷释放率也有影响。一般而言，施有机肥有利于甲烷的产生，而施尿素和 $(NH_4)_2SO_4$ 时，在前期甲烷释放率有所下降。

我国水稻田的面积和水稻产量分别约占全球的 22%和 37%。因此研究中国水稻田释放甲烷的通量有重要意义。王明星等人在杭州、成都等地对早稻和晚稻种植过程甲烷的释放进行了较系统的观测研究，发现上述地区水稻田释放的甲烷也有一定季节性变化规律和日变化现象。曹景蓉等对贵阳近郊水稻田甲烷释放率进行了 24 小时观测和不同季节释放量观测，结果如图 10.34 和图 10.35 所示。由图可见贵阳近郊水稻田甲烷的释放率在正午前后出现一个明显的释放低值；正午过后，稻田甲烷的释放率才逐渐增大，并在午夜至凌晨达到高峰；随后，甲烷释放率又逐渐降低，而在正午前后达到最低值。

从贵阳近郊水稻田释放甲烷的日变化中，似乎存在一个稻田甲烷释放的三阶段规律：即在早晨至正午前后这段时间，稻田甲烷的释放活动处于一个相对低落的阶段，尽管释

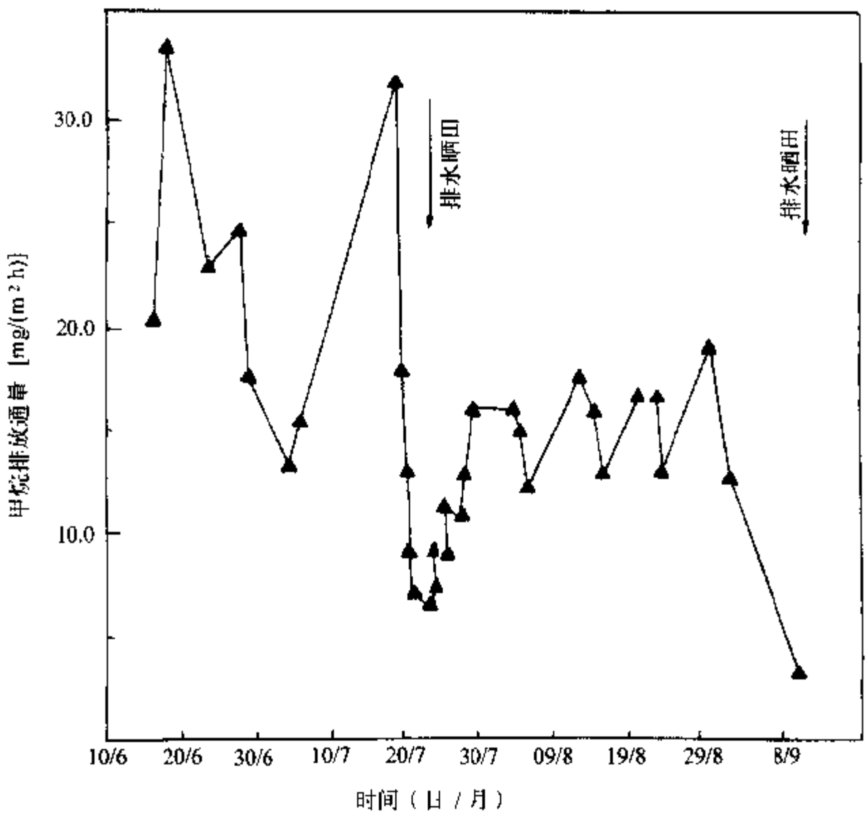


图 10.34 贵阳近郊水稻田甲烷释放的季节性变化
（据曹景蓉等，1995）

放率最低值的具体时间各地不完全相同，如在意大利、西班牙、日本和中国杭州早稻田，最低值出现在早晨 6 点至 10 点左右，而在贵阳近郊则出现在 11 点左右；下午至晚上这段时间，水稻田释放甲烷的活动处于逐渐加强的过程，并可能出现一至二个释放高峰，如杭州晚稻田和贵阳近郊水稻田都在凌晨左右时间，出现有释放甲烷高峰现象；从此阶段后，甲烷释放又进入一个逐渐减弱的过程，如此在一日内循环往复。

由于控制稻田甲烷释放的因素复杂，在甲烷的产生，转化和输送释放三个环节上存在不同的制约机制和因素，迄今还未能确切阐述上述水稻田甲烷释放日变化规律的机理。考虑到土壤温度对稻田生态系统微生物活动与甲烷生成的密切关系，曹景蓉等在测定甲烷释放的同时，监测了水稻土 10cm 深处的土温，结果如图 10.33。

从图 10.33 可见，由于土壤对太阳热辐射有一个吸收和加温的滞后过程，在正午前，土壤温度相对较低；从下午开始，土壤温度才逐渐提高，并在凌晨 3 点左右达到最高值，然后又逐渐下降。由此可见，稻田土壤温度的变化也有一个三阶段过程，尽管对不同类型土壤，各阶段增温和降温的速率可能不同。由于土壤温度变化所引起的土壤微生物活动变化及甲烷释放速率变化，可能是使稻田甲烷释放出现三阶段日变化的一个重要因素。

稻田甲烷释放除了明显的日变化，还表现强烈的季节性变化（见图 10.34）。6 月中旬至 9 月中旬的观测结果证明，释放率从 6 月底的 71.9mg/(m^2·h)到 9 月初的 3.0mg/

(m² · h)，变化范围较大。在整个水稻生长季节，出现了明显的甲烷释放高峰期。第一高峰期出现在 6 月下旬，即水稻分蘖期；第二高峰出现在 7 月下旬，即水稻拔节孕穗期；第三高峰期出现在 8 月下旬，即水稻的抽穗扬花期。三个高峰期的甲烷释放率按时间先后分别为 34.4mg/ (m² · h)，32.7mg/ (m² · h) 和 19.5mg/ (m² · h)。

由于水稻田甲烷的释放受到许多因素的影响，如水稻品种、灌溉情况、土壤肥力及耕作制度等。既有物理因素又有化学因素，因而对水稻田中释放甲烷的量要有一个全面正确的估计仍需许多实验。

3. 各种湿地所释放的甲烷

表 10.5 所列出的湿地释放甲烷的数据是由 Mattews 和 Fung (1987) 给出。他们通过对湿地的类型和地区及其生态学分类的研究，将湿地分为 5 类：森林和非森林沼泽，森林和非森林湿地以及冲击形成湿地。

各种湿地释放的甲烷有的是通过湿地中生长的植物的气孔排放出来的；有的是通过鼓气泡、如强还原条件下的沼泽地；或者是通过水气界面的扩散。

湿地释放的甲烷变化范围很大，由于当地环境物理的化学的和生理功能之间复杂的相互作用，因而不可能用一个一般的定量关系来描述甲烷的 释放率。例如，有许多研究发现不同类型湿地释放的甲烷同温度有关，然而温度与释放率之间量的关系却存在重大不同。Svesson (1980) 和 Svensson and Rosswall (1984) 发现从近北极的泥沼中释放的甲烷不受温度的影响，却同湿度呈正相关。Sebacher 等 (1986) 对阿拉斯加 17 个湿地的测量，发现甲烷释放率同土壤水分水平及泥碳的积累有关。当然，尽管瞬时的释放非常复杂，不同生态系统湿地的平均或典型的释放率也显示出系统的变化规律。Mettews 和 Fung 通过划分不同湿地的生态系统以及对这些系统典型的甲烷释放率的测量和产甲烷季节的时间的估计，计算出全球自然湿地每年向大气释放甲烷的总量。

Whalen 和 Reeburgh (1988) 的研究中，更多的注意力是放在于的冰原上。在冰原中释放甲烷的测定揭示了甲烷释放量随季节和基质的不同而有所不同。

自然界湿地分布很广，土壤特征和植被类型多种多样，Mattews 和 Fung 只是对控制湿地甲烷释放 的生态和环境因素进行了讨论。若要更精确的估计甲烷的释放量，必须通过一个长期的测量，至少对每一类湿地生态系统释放的甲烷进行一个生长期的观察。由此可见，仍有大量的工作需要去做。

4. 生物质燃烧释放的甲烷

生物质燃烧是甲烷的一种非细菌源，迄今为止，所进行的研究还不多，表中的估计含有许多不定的因素，如复杂的来源、燃烧类型、植被水分含量及每年生物体燃烧量等。Delmas 等 1990 年在非洲刚果进行了进一步的研究，结果表明，不同类型的植物燃烧所释放的甲烷的量不同。由于所有的植物茎含碳量几乎相等，因而植物的种类成为控制甲烷释放的主要因素。每燃烧 1kg 的于物质，产出 CH_4 和 CO_2 的克数分别为：草原植物燃烧为 1.65 和 1370，森林火为 6.94 和 967，柴火为 5.42 和 967，制炭过程为 21 和 641。可见制炭过程产生的甲烷最高，其次是森林火和以木材为燃料所释放的甲烷。但森林火和木材燃烧的量小，相比于草原燃烧和制炭来说，释放量不大。Delmas 等估计，热带非洲

生物质燃烧释放的甲烷分别为：森林火 0.9Mt/a，烧柴 0.65Mt/a，制炭 2.31Mt/a，草原燃烧 4.14Mt/a。燃烧方式不同，释放甲烷的量也不一样。缓慢燃烧，包括热解，释放的甲烷要多，而快速燃烧释放的甲烷量要少。

对于生物质燃烧的量以及燃烧过程释放甲烷量的估计仍然存在着许多不确定的因素，以致虽然普遍认为近年来由于森林砍伐速率的增加，使得生物质燃烧量增加，但确切的数据目前仍然不清楚。

5. 白蚁释放的甲烷

表 10.5 所列的由白蚁产生的甲烷为 4×10^{13}g/a，这个数据是由 Zimmerman 等（1982）所给出的。对于这一来源的进一步研究显得较为困难，如白蚁的数量，各种生物质中被白蚁所消耗的有机质的量，白蚁物种的不同以及产甲烷细菌的活力等。

6. 天然气和煤田释放的甲烷

评价煤矿和天然气中甲烷的释放是较困难的，因为其释放量是与各种天然和人为因素有关。例如煤中甲烷的含量随深度而变化，变动强度达每吨煤数百立方米甲烷的量级，同时还与煤中瓦斯气的含量以及采煤方式有关。表 10.5 中给出了天然气和煤矿中释放甲烷的量分别为 35 和 45Tg/a，但看起来这些数值还得增加，特别是天然气的释放量增加更快。据 Bolle 等人研究，1970 年天然气的释放是 1940 年的 12 倍，或每年增长 12%～15%。最近些年来，这种增长趋势稍微降低，但仍维持一个相当可观的释放增长率（约每年 4%）。由煤矿中释放甲烷的释放通量增长不那样明显，从 1970 至 1980 年，年增长率为 2.1%。

对中国大陆来说，由于众所周知的原因，仔细评估开采利用煤和天然气过程所释放的甲烷量及其对大气甲烷的贡献有特殊意义。

对贵州省境内的国家统配煤矿、地方煤矿和乡镇企业煤矿开采煤过程中甲烷释放，以及煤利用过程中甲烷的释放的调查表明，在贵州省范围内，由于煤的开采和利用所释放的甲烷约为 0.71Tg/a；而贵州省水稻田释放的甲烷约为 0.34Tg/a，即贵州省煤矿甲烷的释放量约为水稻田释放的 2 倍。

以秦岭，淮河为界，中国南方和北方在煤矿的储量和开采规模及水稻田面积方面有明显区别：南方的水稻田相对比北方分布广，而北方在煤的储量和开采利用规模方面则比南方大。这可能导致中国南北方在甲烷的主要地表释放源类型，强度和同位素组成等方面也出现差异；在南方，水稻田将可能仍是一个重要的甲烷地表生物源；但从贵州情况看，整个南方地区煤田的开发和利用所释放的甲烷量则不可忽视。在北方，煤田开发利用则可能成为比水稻田更重要的地表甲烷源。综合起来，对整个中国大陆环境来说，来自煤层甲烷的总释放量接近或超过水稻田甲烷总释放量也是有可能的（洪业汤等，1993）。

目前可以肯定的是，自 80 年代以来，由于中国水稻田面积趋于减小和种植技术的变化，稻田甲烷释放总量趋于减小；相反，随着煤碳开采和利用量逐年增加，煤层甲烷对大气甲烷的贡献越来越大。

考虑到以上情况，在继续开展稻田甲烷释放源研究的同时，加强开展中国煤层甲烷

源的研究，这对预测中国未来20～50年生存环境变化趋势有重要意义。

7. 淡水水体和海洋释放的甲烷

由表10.6可见，在淡水和海水中，即使对同样的生态系统，甲烷的含量和生成转化率变化都很大，这对评估甲烷由淡水水体和海洋向大气的释放带来困难。由表10.7给出的资料，由湖泊释放的甲烷量为2～70Tg/a

表10.6 淡水和海水中甲烷的生成量

源	CH_4含量	速率l/($m^3\cdot a$)	
	($1/m^3$)	CH_4产生	CH_4氧化
湖泊：			
水体	0.2～4.3	—	0.2～2.5
沉积物	4～138	0.1～616	6～130
海洋：			
水体	6×10^{-6}～190	—	16×10^{-4}～12×10^{-2}
沉积物	10^{-2}～4.35	10^{-2}～25	10^{-2}～12.8

数据来源于：Laurinavichus 和 Beljaev (1978)；Reeburgh (1983)；Lein 等 (1982)；Oremland 和 DesMarais (1983)；Ivanov 等 (1984)；Adams 和 Fendinger (1986)；Galchenko 等 (1986)；Gorlatov 等 (1986)；Abramochkina 等 (1987)。

表10.7 甲烷由湖泊向大气释放的速率*

(用50cm深的沉积物柱来计算CH_4的产生和释放速率)

湖泊	速率g/($m^2\cdot a$)			CH_4释放速率**	
	产生	氧化			
	沉积物	沉积物	水体	g/($m^2\cdot a$)	Tg/a
库兹涅特沃克	440	96	64	280	7～70
多尔戈伊	230	96	42	92	2.3～23

* 湖区总面积：2.3×10^6 km²

** 仅占有生产力的面积1%～10%

相对之下，目前对陆地生态系统中氮氧化物的释放源所知较少，这部分可能是由于氮氧化物种类多，且具有很大的时空不均一性，给观测研究带来困难。在各类氮氧化物中，氧化氮由土壤向大气释放过程特别引人注意，因为已证明氮由土壤向大气的释放，主要是以氧化氮的形式，其次才是二氧化氮等（Galbally et al.，1989）。土壤中氧化氮和一氧化二氮主要是由土壤细菌参与下的硝化和反硝化作用所产生，这一过程可用图10.35

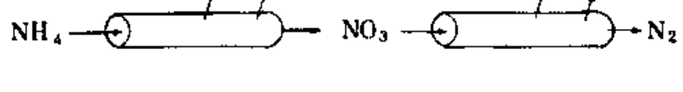


图10.35 经硝化和反硝化过程调节的微量NO、N_2O气体产量的二级概念模型

所示的硝化和反硝化作用调节的两极概念模型来表达（Fivestone and Davidsn，1989）。对 N_2O 来说，许多植物还能通过微生物作用，而不是硝化和反硝化细菌这种机制，产生 N_2O （Tiedie，1988）。通过非硝化和非反硝化机制产生的 HNO_2 已经在酸性森林土壤中观测到，而在一些纯真菌培养液中也已发现 N_2O 的生成。因此，有理由认为，陆地生态系统中存在有 N_2O 真菌释放源。

另外，在土壤系统中还存在着若干可称为化学反硝化作用的化学反应，如由 HNO_2 生成 NO 的反应，这种反应主要发生在酸性土壤中，土壤中高含量的有机质还可加速 HNO_2 自发生成 NO（Nelson，1982）。

三、控制微量气体甲烷释放的因素

陆地生态系统中控制或调节微量气体释放的因素的研究，是一项基础性的工作，通过对它的研究，不但可以阐明陆地生态系统中微量气体的生成，消耗和传输到大气的过程，而且为人为地调控微量气体的释放、限制温室效应发生提供线索。由于问题的复杂性，目前的主要工作集中在土壤系统中控制微量气体的释放方面，而在微量气体中，对甲烷的研究可能是最系统的。

1. 生态系统的结构特征对微量气体释放的影响

Rudd 和 Taylor 等人的研究证明，从一个生态系统中释放甲烷，基本上受两种不同微生物过程所控制：即甲烷的产生和甲烷的氧化。生产甲烷的细菌要严格的缺氧环境，而氧化甲烷细菌则需要氧以维持新陈代谢。迄今为止，还没有发现利用其他的电子受体（如硝酸盐，铁离子或硫酸盐）来代替氧。尽管在缺氧的海洋沉积物和高盐度水中，发现甲烷部分被厌氧过程所氧化，但在陆地淡水生态系统中，基本上未发现上述过程，甲烷的氧化受到可以利用的氧的浓度所制约。而对这种氧的可利用性和对甲烷的氧化发挥控制作用的主要因素，正是所研究的生态系统的结构特征。

由图 10.36 可见，每当甲烷的产率低或者扩散距离长时，大部分甲烷都在向大气扩散的途中被氧化掉，释放入大气层的甲烷量就少。反之亦然。例如，高产率的沉积物经常产出大量甲烷，以至不仅通过扩散来释放，而且能生成气泡，迅速穿过上层氧化的沉积物表面和水体，使甲烷被氧化的概率减小。另一方面，如果甲烷的产率太低不利于生成气泡，或者静水压太大阻碍了起泡，那么将为向上扩散的甲烷在缺氧-氧化界面上完全被氧化掉提供一个很好的机会。氧化甲烷细菌和甲烷氧化活动通常集中在氧化的沉积物表层的氧化物中（Rudd and Taylor，1980）。一般而言，就甲烷的释放来说，浅水生态系统比深水生态系统更重要。

2. 水生植物对甲烷释放的影响

图 10.37 显示了水生生物在甲烷的生成氧化和迁移方面的作用示意图。水生植物控制甲烷氧化的能力主要取决于植物气管传输系统，该系统使氧扩散到植物根上，并最终进入沉积物；同样的管状系统也能让甲烷从沉积物扩散入大气（Sebacher 等，1985）。植物气管迁移的机制和效率随不同植物种属而异，并遵守分子扩散规律。

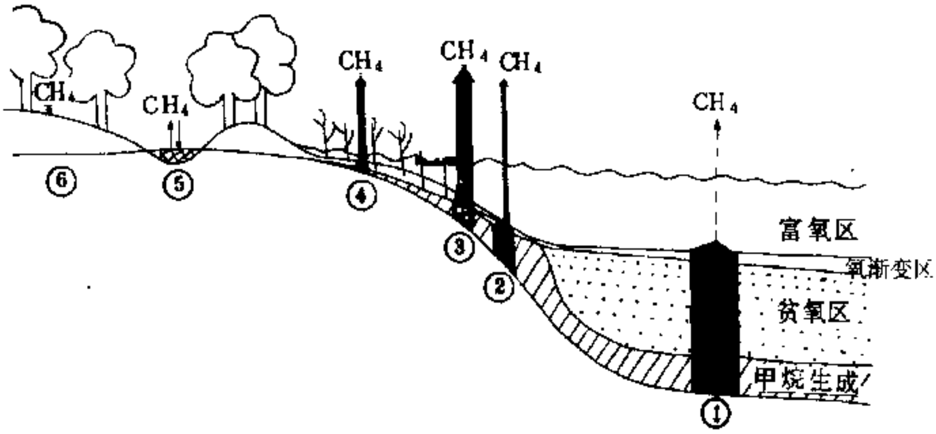


图 10.36　地-气系统间甲烷的迁移和释放

（据 Conrad，1989）

①扩散，甲烷在水体氧渐变区几乎全部再氧化；②扩散，甲烷在氧化的表层沉积物中几乎全部再氧化；③起泡，甲烷几乎未再氧化；④维管传输，甲烷在根际再氧化（取决于氧的维管传输和根际呼吸）；⑤暂时性甲烷的生成（由于淹入水中或滞水），甲烷在释放和沉入之间变化；⑥永久性甲烷沉入

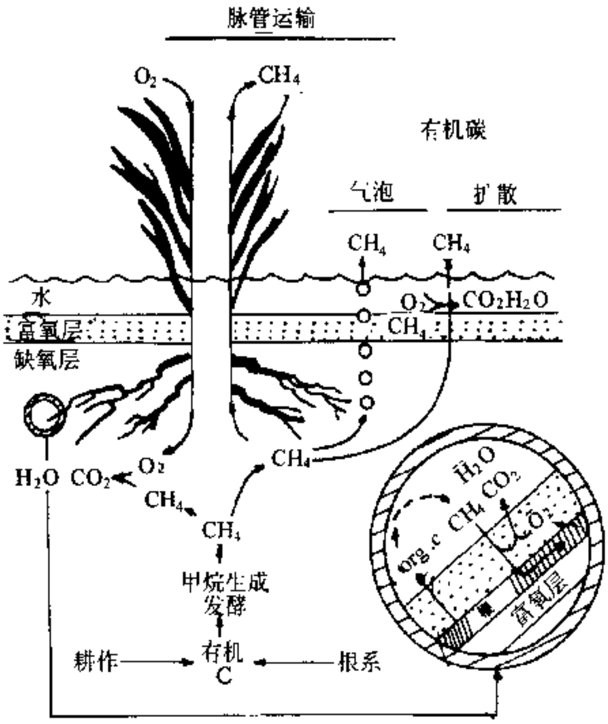


图 10.37　水生植物在 CH_4 产生、再氧化和迁移过程中的作用

另外，水生植物的根部可形成一个网，它们可以至少暂时地抓住气泡（如图 10.38）。这样，在沉积物产甲烷区域内，在根的表面构成了又一个附加的缺氧-氧化界面，即在气泡内的甲烷也遇到氧化问题。

3. 微生物对甲烷释放的影响

在厌氧条件下，有机质（如纤维素，已糖等）被降解成 CO_2 和 CH_4：

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3CO_2 + 3CH_4$$

但是，没有一种微生物能单独完成上述反应，就以产甲烷细菌来说，它也仅能利用数量有限的有机化合物来生产甲烷。对于要把复杂的有机分子降解成较简单的化合物的发酵反应来说，必须有不同种类的微生物参与。正如图 10.39 所示的基质食物链中，由

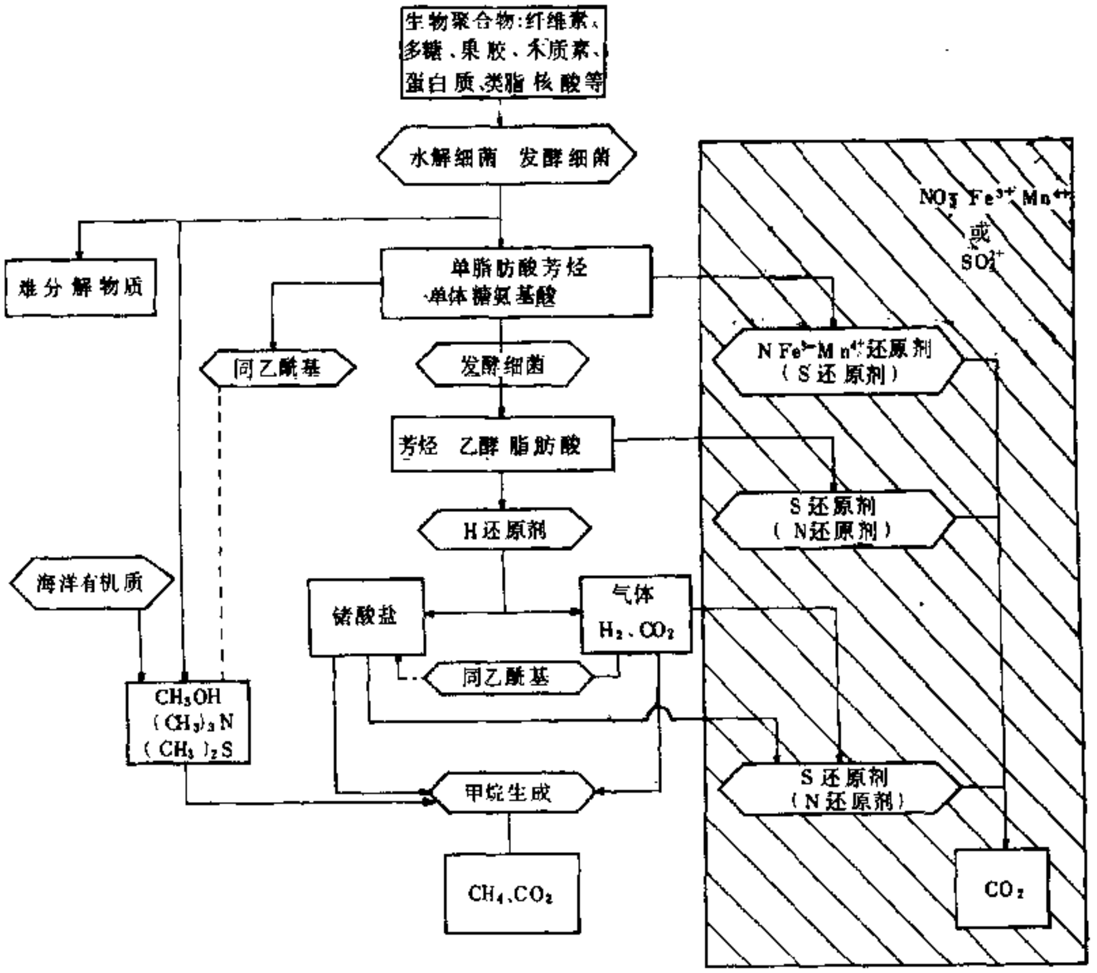


图 10.38 有机质厌氧降解过程

一种细菌产生的发酵终端产物被另一种细菌所利用，直到复杂的有机物最终分解成能被产甲烷的细菌利用的基质，生成甲烷和其他终端产物（Zehnder，1978；Zelkus，1983）。

在微生物群落对甲烷释放的影响方面，涉及到因不同的有机质和“特定的”生物所引起的不同影响，但对产生甲烷的有机质降解来说，似乎有一个一般的图式，它要求在

基质食物链中有 4 种类型的细菌共同作用（图 10.38）：水解和发酵细菌，H^+还原细菌，产均相乙酰细菌（homoaotogenic bacteria）和产甲烷细菌。

4. 基质对甲烷生成的影响

有三种类型的基质影响陆地生态系统中甲烷的产生和释放，即有机质、电子受体（硝酸盐、铁、锰、硫酸盐）、和营养物（N、P、S、K、微量元素）。

一般说，有机质能促进甲烷生成，这是由于它提高了作为甲烷先导物质的发酵产物的生成。因此，野外观察可见到，富含有机质的沉积物比起贫瘠的沉积物来，甲烷的生成要活跃得多。水生植物的根部分泌物，以及用有机肥料（稻草、厕肥等）都能促进甲烷的生成，原则上说，甲烷的产量或多或少与输入的有机碳的数量成比例。但是，在发生有硫酸盐还原的生态系统中，部分有机碳将被用于硫酸盐还原过程，其结果将是生成 CO_2 而不是 CH_4。因此，在多数情况下，有机质环境对甲烷的控制作用是非线性的（图 10.39）。

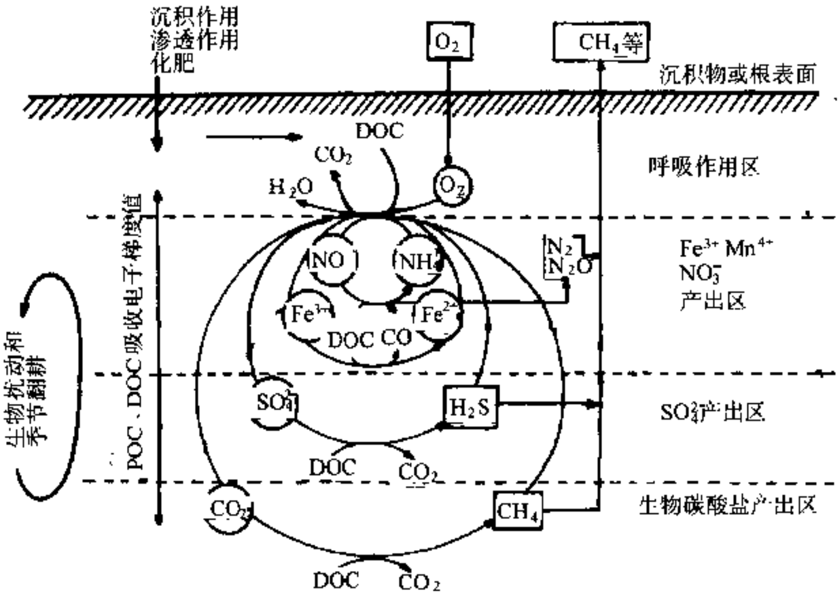


图 10.39 产甲烷生态系统结构

（据 Conrad，1987）

POC 为颗粒态有机碳；DOC 为可溶性有机碳

作为电子受体，硝酸根离子和硫酸根离子一般说要优于碳酸根离子，因此，它们通过竞争而限制了甲烷的生成（图 10.39）。任何氧化物（含硝酸根和硫酸根的肥料）的投入，因为它们将作为电子受体起作用，而会严重影响甲烷的生成。水生植物根部由于分泌有机物，这可能使硝酸根离子发生反硝化作用或使硫酸根离子还原，即消耗电子受体；同时，水生植物也能通过提供氧而有助于氨硝化成硝酸根离子或硫化物氧化成硫酸根离子，从而使电子受体产生。因此，氮和硫的循环可对营养生态系统中甲烷的产生发挥影响。这种情况特别适合于施用肥料的水稻田。

营养物对甲烷产生的影响比较复杂。氮、磷等一方面是生态系统生物质形成所必需

的营养物，而生态系统的发育又对营养物起抑制作用。营养物供给的变化也将改变生态系统植物种群的成分。在考虑营养物引起的植物生态系统变化对甲烷生成和释放的影响时，以下几方面要综合进行评价：有利于有机物的生成，甲烷的植物气管传输，甲烷被沿气管传输的氧所氧化，以及硝酸根离子，铁离子，氧化状态的锰以及硫酸根离子的消耗或再生。施氮肥的水稻田是一个例子，施用氮肥后，可促进水稻生长，同时抑制甲烷释放。

5. 温度和 pH 值对甲烷生成的影响

大多数产甲烷的细菌是中温细菌，它们都有一个最适温度（30～40℃）。但也有相当数量的适热细菌（40～70℃）和一些非常耐热的产甲烷细菌（可达 97℃）。如果有机质的供给不受限制，那么在大多数产甲烷环境中，增温（T）通常促进甲烷的产率（P）。这一关系可很好地用 Arrhenius 方程的对数形式来表述：

$$\ln P = -(E_a/R)(1/T) + 常数$$

其中，E_a 是活化能；R 是气体常数。

E_a 值取决于所涉及到的各个代谢过程，但一般地说，它反映了各过程对温度的依赖关系。随着温度增加 10℃，E_a 值通常在 60～90kJ/mol 范围，相应于甲烷的产率增加2.5～3.5 倍。对野外条件下甲烷的释放，变化会相当大，因为温度也能影响甲烷的氧化，而且还能影响有关水生植物产甲烷活性的所有过程，特别是有机碳的形成过程。

大多数产甲烷细菌是中性细菌，最适宜于生长在 pH＝7 附近的一个狭窄范围，即 pH 为 6 至 8。少数细菌还适宜于 pH 为 8 至 10，即它们是嗜碱性细菌。至今还没有分离到嗜酸性产甲烷细菌，尽管分离出一些细菌显示是耐酸性的，其酸度达 pH＝3（但最适宜为 pH＝6～7）(Williams and Crawford，1985)。因此，酸性环境的产甲烷微生物群落可以在差于最适的状态下运作。最近对刚果热带森林沼泽的研究表明，从 pH＜4 的酸性点释放的甲烷比中性地点释放的甲烷低一个数量级，尽管在酸性地点含有相当数量的产甲烷细菌。

四、地-气交换过程的同位素地球化学

元素的稳定和放射性同位素地球化学行为是研究陆地生态系统和大气间物质交换过程的有效工具。近年来研究工作进展迅速，并取得了若干新的认识。至今工作较多的仍是微量气体甲烷的碳和氢同位素的研究。对单个甲烷分子的$^{13}C/^{12}C$、$^{14}C/^{12}C$ 和 D/H 同位素比的测定，可对大气甲烷的成因及其来源研究提供重要线索。

在利用同位素比例的变化来进行成因和来源识别时，应当注意的是，稳定同位素比例的变化可由下述两种原因引起：一是由于动力学过程引起的变化，例如在像光合作用，细菌反应等过程中，由于破坏同一组构中的轻同位素化学键所需的活化能，要比破坏重同位素化学键所需的活化能要低，因此轻同位素总比重同位素优先被利用来参加反应，导致反应产物的同位素比例较原来参加反应物的比例有变化。第二类原因是在不同的化学物质之间，不同的相之间，或不同的单个分子之间，随着化学过程趋向于同位素平衡而发生了同位素交换作用。此外，对于^{14}C 这种不稳定同位素来说，$^{14}C/^{12}C$ 比例的变化除了

上述原因外，最值得注意的 是它还遵循放射性衰变规律。

1. 地-气交换过程中甲烷的$^{13}C/^{12}C$特征

自 80 年代以来，对清洁的、混匀的背景大气甲烷的 $\delta^{13}C$ 值已有若干学者进行了测定。表 10.8 是一项正在进行的对南北半球清洁背景大气所作测定的结果（Lowe et al，1989）。由表可见，北半球清洁背景的 $\delta^{13}C$ 值比南半球的显得稍稍富集重碳同位素。

表 10.8 采集偏远地区清洁背景空气以进行半球间的甲烷比较*

地　点	$\delta^{13}CH_4$（‰ $\pm 1\sigma$）	^{14}C−pMC
科罗拉多尼渥特山脊（40°N）（1989.1.6～9.15）	−46.69±0.16（32）	120.6±2.9（13）
新西兰巴灵角（41°S）（1988.10.21～1989.9.26）	−47.16±0.15（22）	117.0±3.1（20）

* 两个清洁空气地点清洁背景空气的甲烷 $\delta^{13}CH_4$ 和^{14}C 在 1989 年的平均值；括号内的数字为样品数。

通过 Lowe 及其同事和 Stevens 等人的测定，地球大气圈甲烷的平均 $\delta^{13}C$ 值为−47‰左右。在这一时期，许多学者对陆地生态系统中不同来源的甲烷的 $\delta^{13}C$ 值作了测定，Tyler 把这些结果汇总如图 10.40 所示[16]。Stevens 和 Ruse 最早提出过如下假说（1982）：大气甲烷全部所有来源的加权平均同位素组成，应当等同于对甲烷的大气去除过程发生的同位素分馏进行校正后的大气甲烷的平均 $\delta^{13}C$ 值。有趣的是，由此图可见，大多数甲烷来源与上述大气甲烷的平均 $\delta^{13}C$ 值相比，即使经过校正，可能也是^{13}C 亏损的。

如何认识上述亏损现象成了甲烷同位素环境地球化学中的重要课题。为了平衡不同来源甲烷与背景大气的 $\delta^{13}C$ 值，一个重要的工作是对甲烷在大气中的汇或消除过程中的同位素分馏系数值重新进行测定。甲烷在大气中的最重要的汇或消除过程是：

$$CH_4+OH \rightarrow CH_3+H_2O \qquad (10.5)$$

对此反应引起的同位素分馏系数 α，近年来不同学者测定了许多次，结果变化较大。如 Rust and Stevens（1980）报道 $\alpha=1.0028$（室温 297K），Davidson 等（1987）提出 $\alpha=1.010\pm0.007$（2σ），但在同一实验室测定的结果，Cantrell 等（1990）报道 α 值为 1.0054 ± 0.0009（2σ）；Wahlen 等人测定对流层下部的大气样品中甲烷的浓度和 $\delta^{13}CH_4$，研究了它们在垂直剖面中与温度和^{85}Kr 的关系，得出在平流层温度约为 220～230K 时，$\alpha=1.0143\pm0.0008$。Wahlen 等经过计算指出，在 270K 时，α 值大约为 1.0109。

至今还没有一个 α 值获得学术界的普遍接受。为了更好地理解各种来源甲烷的 $\delta^{13}C$ 值与大气甲烷 $\delta^{13}C$ 值的平衡关系，近年来研究工作集中在地-气交换过程中各种单个来源甲烷的 $\delta^{13}C$ 值的变化上。Tyler（1989）对巴拿马热带雨林的沼泽地研究发现，释放出的甲烷的 $\delta^{13}C$ 值在从雨季到干季的 季节性变化中，并没有明显变化；但 Martens 等人（1986）对北卡罗林那海湾湿地的研究则发现，夏季相对冬季，甲烷的 $\delta^{13}C$ 值高出 10‰，夏季更富集重碳同位素。看起来还不能简单地把一些区域点的观察值就外延到全球作为普遍情况。

也曾想到，是否还有一些未经研究的甲烷源可能具有较重的 $\delta^{13}C$ 值。Tyler 等人测定了热带的白蚁释放的甲烷，所测定的白蚁释放的甲烷的大多数 $\delta^{13}CH_4$ 值变动在−55.7‰到−63.7‰之间，还有小部分测定值约−73‰，证明白蚁释放的甲烷也不能为平衡大气甲烷做出富集^{13}C 的贡献。

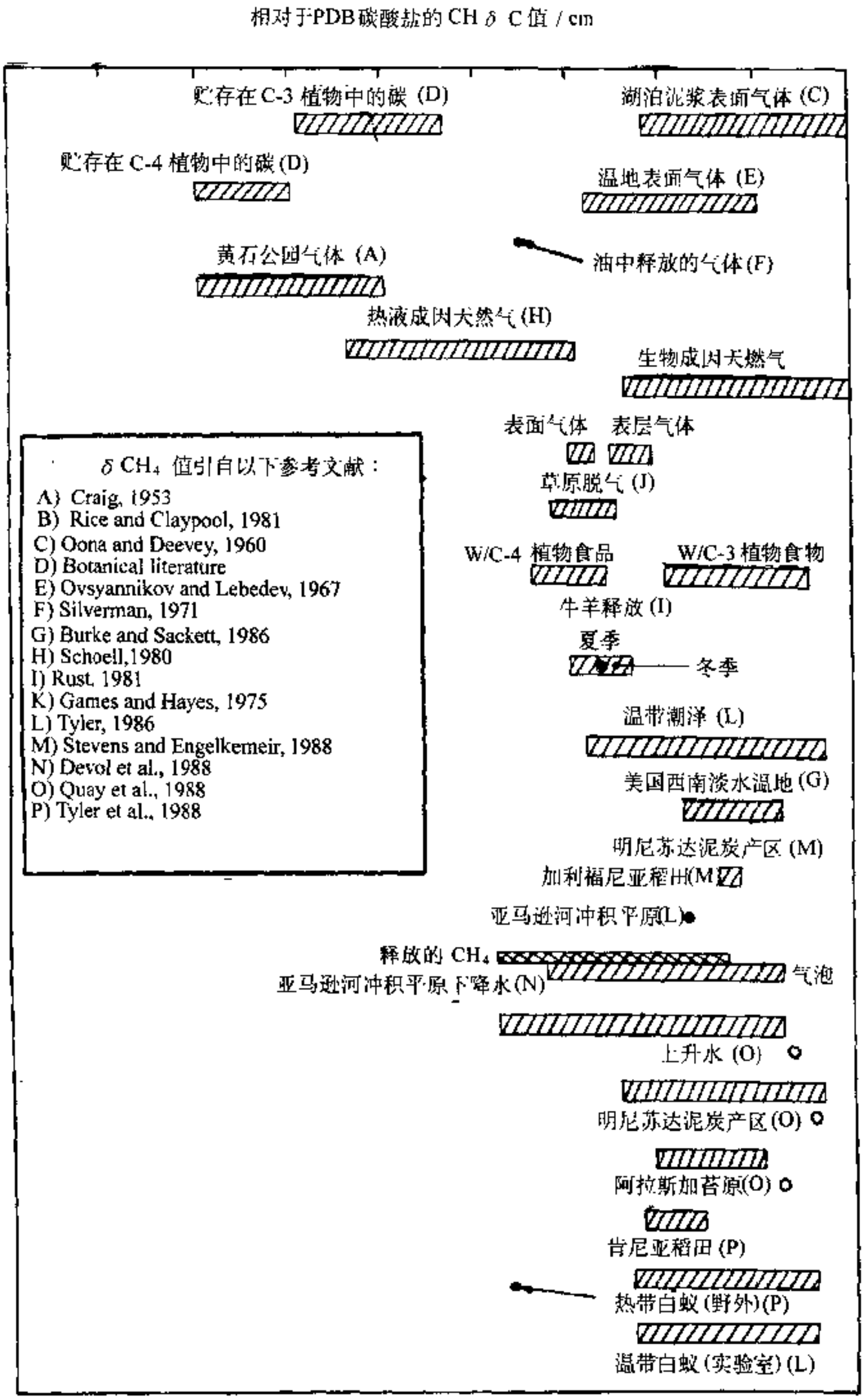


图 10.40　陆地生态系统中不同来源的甲烷的 $\delta^{13}C$ 的组成

（据 Tyler，1991）

由于水稻田被看成是大气甲烷最重要的地表释放源之一，因此，了解稻田甲烷的稳定碳同位素组成特征，是应用稳定同位素技术研究地表甲烷释放源及其对大气甲烷贡献的基本任务之一。

迄今对稻田甲烷同位素组成的研究工作还很少，只有美国几个实验室对几处稻田做了研究．如表 10.9 所示，Stevens 等人 1981 年 8 月对美国加利福尼亚稻田的四个甲烷样进行了测定，平均 $\delta^{13}C$ 值为 $-67\pm1‰$；1987 年 5 月和 6 月 Wahlen 等人对美国的路易斯

表 10.9　水稻田甲烷的 $\delta^{13}C$ 值

地点	$\delta^{13}C$ 变动范围（‰）	$\delta^{13}C$ 平均值（‰）	资料来源
中国贵州	$-64.5\sim-54.1$	-60.7 ± 3.6	洪业汤等
美国加利福尼亚州	$-68\sim-66$	-67 ± 1	C. M. Stevens et al.
肯尼亚	$-63\sim-56$	-59 ± 2.0	S. C. Tyler et al.
美国路易斯安那州		-63	M. N. Wahlen et al.

安那稻田的 8 个甲烷样测定结果，平均 $\delta^{13}C$ 值为 $-63.2\pm2.9‰$；1988 年 Tyler 等人对非洲肯尼亚稻田的两个甲烷样的测定结果，平均 $\delta^{13}C$ 值为 $-59.4\pm2.0‰$。上述结果尽管来自一些局部地点的测定，但表明稻田释放甲烷的 $\delta^{13}C$ 值大致变动在 -68 到 $-56‰$ 之间，具有轻的碳同位素组成特征。

中国作为世界上大面积种植水稻的国家，具有悠久的水稻种植历史和传统耕作方法，其水稻释放的甲烷碳同位素引人注目。在 1993 年 8 月和 9 月对贵州水稻田 6 个甲烷样的测定结果表明（表 10.9），$\delta^{13}C$ 值变化在 -64.5 到 $-54.0‰$，平均 $\delta^{13}C$ 值为 $-60.7\pm3.6‰$。该结果表明，贵州水稻田甲烷 $\delta^{13}C$ 值变动范围和平均值与美国和肯尼亚水稻田甲烷的 $\delta^{13}C$ 值的变化范围和平均值非常接近。这一结果提示，尽管北美、非洲和亚洲的气候和水稻管理方法可能会有不同，但水稻生长所需的特殊的浅水还原环境及其中的微生物作用却相同，可能导致世界各地稻田甲烷都具有与微生物分馏作用相关的富集轻碳同位素特征，即水稻田只是当今大气甲烷的轻碳同位素源。

在甲烷的源与汇的同位素质量平衡方面，一项值得注意的进展，是土壤对甲烷的吸收消除过程所产生的影响。早在 1981 年时，Coleman 等人在实验室内的培养液中就曾发现，嗜甲烷细菌消耗甲烷将引起相当大的同位素分馏，剩余甲烷富集 ^{13}C 和 D。碳同位素分馏系数 α 在 26℃时为 1.025，在 11.5℃时为 1.013。King 等人在 1989 年对阿拉斯加苔原土壤的甲烷吸收做了两项测定和计算，发现在 14℃气温时，碳同位素的分馏系数为 1.027，而在 4℃时为 1.016。此研究结果证明，由于土壤中细菌的作用所引起的对甲烷碳同位素分馏的影响，可以与上述实验室的结果相比。这些研究表明，土壤对甲烷的吸收消除过程有利于剩余而释放的甲烷富集 ^{13}C。如果这一过程在影响的范围和程度上比预想的要大的话，值得进一步开展研究。

在寻找重碳同位素的地表甲烷释放源方面，还有煤层甲烷和来自地球深部的原生甲烷这两种源值得注意。煤层甲烷通常具有较宽的碳同位素组成，如中国煤层甲烷碳同位素区间值为 $-63.4‰\sim-24.9‰$。近年来的一些研究发现，一些煤层甲烷有很重的 $\delta^{13}C$ 值，如四川南桐煤田龙潭系的煤层甲烷，其最重的 $\delta^{13}C$ 值达 $+12.4‰$。如在下节所论述

的，近年来，利用^{14}C技术评估了使用化石燃料而释放的甲烷对大气甲烷的贡献，说明煤等化石燃料甲烷的重要性在增加，但其中具有重碳同位素组成的煤层甲烷的贡献有多少，还没有阐明。

自上个世纪以来，不少学者已提出在地球深部存在非生物成因天然气的假说，Gold等人提出的深部气假说是近年来影响较大的假说之一。他认为在地球内部存在大量原始甲烷，这些幔源甲烷通过原始裂隙通道不断注入地壳中。这一地球内部过程的结果，可能在有利的条件下形成有商业价值的气藏；从环境地球化学的角度来说，值得研究的是这种地球深部的甲烷对大气甲烷有多大贡献。Gold认为这种原始甲烷的释放可能是一种重要的地表甲烷释放源，但这一看法还未获得多数学者认同。

根据碳氦同位素组成特征及地质产状研究，郭占谦等人认为，中国松辽盆地天然气中，有相当一部分是来自地球深部的非生物成因甲烷，它们的$\delta^{13}CH_4$值明显很重，平均$\delta^{13}CH_4$值为$-35‰$，大大重于大气甲烷的平均$\delta^{13}CH_4$值。问题是这种具有很重$\delta^{13}CH_4$值的天然气在中国大陆和全球有多大分布？它们通过哪些释放方式和多大的释放通量影响大气甲烷组成？要回答这些问题还有待开展更详细的工作。

2. 地-气交换过程甲烷的D/H特征

相对于$^{13}C/^{12}C$方面研究来说，甲烷的D/H同位素比率研究的结果要少得多。根据Ehhalt (1973)和Wahlen等人(1987)的测定结果，清洁背景大气的δ(D/H)值变动在$-70‰$和$-94‰$ (SMOW)之间。对不同来源甲烷的δ (D/H)值也有一些报道，例如，热成因甲烷的δ (D/H)值为$-260‰$至$-150‰$，而微生物成因的各类气田甲烷为$-280‰$至$-180‰$ (Schoell, 1980)。近代有机质中生物成因甲烷有一很宽的δ (D/H)值变化范围，Burke Sackete报道浅水环境中有机质的δ (D/H)值是$-300\pm40‰$；Whiticar等人(1986)发现海洋沉积物甲烷的δ (D/H)值为$-250‰$至$-170‰$。迄今还没有关于动物肠道发酵甲烷和生物质燃烧甲烷的δ (D/H)值报道。

随着不同来源甲烷的δ(D/H)值的进一步测定，D/H比率将可用来识别甲烷的不同来源和为研究它们的生成提供线索。值得提出的是，甲烷的不同来源和大气间氢同位素质量平衡，对认识和评估当今有关大气甲烷为什么在增加的各种假说，可能是很有用的。一个原因是，一些甲烷源的$\delta^{13}CH_4$值是相互重叠的，用$\delta^{13}CH_4$值来识别其不同来源较困难，但它们却有完全不同的D/H同位素信号。

显然，对同一来源甲烷，如果既有$\delta^{13}C$值又有δ (D/H)值。将会具有更多的优点。正如前述，甲烷的形成有两种基本途径：一是CO_2的还原，另一是乙酸的发酵。它们一般表达式如下：

$$CO_2+4H_2\rightarrow CH_4+2H_2O \tag{10.6}$$

$$^{*}CH_3COOH\rightarrow {}^{*}CH_4+CO_2 \tag{10.7}$$

当用$\delta^{13}C/\delta^{12}C$和D/H比值来表征不同来源时，由$CO_2$还原而来的甲烷和由乙酸分解而来的甲烷对甲烷总产率的相对贡献可以得到识别。例如，在海洋沉积物中，由CO_2还原而生成的甲烷比淡水沉积物中乙酸分解而成的甲烷更亏损^{13}C，前者的$\delta^{13}CH_4$值范围为$-60‰\sim-110‰$，后者为$-50\sim-70‰$。而δ (D/H)值前者为$-250\sim-150‰$，后者为$-300‰\sim-350‰$。一些研究工作者已成功地利用上述研究结果，结合他们的解析

方法来研究若干浅水环境问题。

3. 地-气交换过程的^{14}C特征

测定甲烷^{14}C组成可以提供不同于$\delta^{13}C$的另外一种类型信息。^{14}C是放射性元素，半衰期为5 730a。由宇宙射线作用而生成的^{14}C当被O_2氧化而生成$^{14}CO_2$，存留在平流层下部和对流层下部区域。这意味着，作为$^{14}CO_2$存在的^{14}C，通过碳循环已被合并到海洋、其他水体、陆地植物和动物的生物圈中。参加CO_2循环的所有其碳化物都能含有这种^{14}C。因此，在任何一个给定的时间中，存在于一种来源甲烷中的^{14}C的量，将能给我们提供这种碳的历史线索。只有两种可能情况使我们会遇到放射性碳已死亡的甲烷；即这种碳一直被埋藏着，如以化石燃料形态存在的碳；另一种情况是^{14}C一直处于衰变过程，或者这种甲烷是来自地球内部深处的原始甲烷。Gold 认为（1979）这种原始甲烷的释放可能是重要的，但多数学者认为，这种甲烷作为一种释放源可能释放的数量不大，但还需进一步研究。根据化石燃料不含^{14}C，一些学者测定和计算了化石燃料甲烷来源对大气甲烷的贡献。Ehhalt（1979）提出这一贡献率为10%。近年来的计算考虑了化石燃料使用的增多，核试验放射物的全球影响，核能工厂的污染增加等因素。Lowe 等人（1988），Wahlen（1989）和 Manning（1990）等人利用大气甲烷的^{14}C测定证明，大气甲烷的20%～30%是放射性死亡碳甲烷。

由于对化石燃料甲烷重要性的上述修正，引发了近年来对若干新的，或具有潜在重要性的甲烷来源进行了研究，这包括甲烷水合物、从柏油路面释放的甲烷以及在天然气的生产和运输过程中释放的甲烷等。

除了上述非生物成因的^{14}C亏损甲烷外，还存在一类生物成因的^{14}C亏损甲烷，主要分布在温带和寒冷的北部森林泥炭地区。这些巨量泥炭大多都经历了长时间万年以上的埋藏过程。对探测这种类型的生态系统的变化来说，^{14}C和^{13}C同位素测定将是关键。在这类生态系统中，如果比较老的（或深部的）碳已经被用于生成甲烷，那么这种生物来源甲烷的同位素信号应当是很特殊的：它应既是^{14}C亏损的（因为来源于老碳），而且也是^{13}C亏损的（因为是生物成因）。这就有可能把由泥炭之类生物成因的^{14}C亏损甲烷，与化石燃料使用释放的非生物成因的^{14}C亏损甲烷区分开来。做到这一点是有重要意义的，因为如上述，近年来流行一种看法是，失掉放射性碳的甲烷是总甲烷释放中较大的一部分，比原来想象的要大。如果完成上述两种源的识别，将证明失掉放射性碳的甲烷并不一定都是来自化石燃料源。

Harriss 等人认为，如果说老碳现在还不是大气甲烷一个相当大的来源的话，那么随着全球变暖的影响，它可能变得愈来愈重要。Harriss 等在研究冰期和间冰期之间史前甲烷浓度的变化时曾假设，这种变化也是由于随着冰川的退却而出现的北部寒冷的泥炭地扩展的结果。现在关于有机土壤和沉积物中甲烷对温度的敏感性资料说明，这些泥炭地对日益增加的温室效应特别敏感，增温的主要响应将是增加泥炭地甲烷释放入大气。当然，还有一些问题，如随着温度的升高而使湿地土壤变干燥对甲烷产率影响的复杂负反馈问题等都有待进一步研究。

参考文献

[1] 洪业汤、蒋九余、余志成等，1979，钼的环境地球化学与心脏健康．地球化学，157～170．

[2] 洪业汤，1984，环境地球化学．地球化学，上海科学技术出版社，326～358。
[3] 洪业汤，1993，环境地球化学．中国大百科全书·地质学．中国大百科全书出版社，278～279。
[4] 洪业汤、顾爱良、王宏卫，洪冰，1995，黄河硫同位素组成与青藏高原隆起．第四纪研究，**4**，360～366。
[5] 洪业汤、曾毅强、姜洪波、刘广深等，1994，两河流域——两类硫循环系统的同位素地球化学证据．中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室研究特辑（1988—1994），环境科学出版社，55～64。
[6] 洪业汤、张鸿斌、朱泳煊等，1994，中国大气降水的硫同位素组成特征．自然科学进展——国家重点实验室通讯，**4**（6），471～475。
[7] 洪业汤、张鸿斌、朱泳煊等，1992，中国煤的硫同位素组成特征及燃煤过程硫同位素分馏．中国科学，B辑，**8**，868～873。
[8] 刘东生、李长生、洪业汤等，1972，克山病，大骨节病地区地球化学环境的初步探索．地球化学，11～18。
[9] 美国国家航空和宇航管理局地球系统科学委员会，1988，地球系统科学．陈泮勤等译，地震出版社出版，1992。
[10] 莫瑞斯等，1973，英格兰和威尔士一些市镇饮水的硬度和心血管病死亡率的关系．环境地质与健康，**1**，科学出版社，55～58。
[11] 涂光炽，1973，70年代自然科学领域中一个新生长点——环境科学．环境地质与健康，**1**，科学出版社，1～3。
[12] Andreae, M. O. and Schimel, D. S., 1989, Exchange of trace gases between terrestrial ecosystems and the atmosphere. John Wiley and Sons Ltd, Chichester, New York, Toronto.
[13] Krouse, H. R. and Grineko, V. A., 1991, Stable isotopes in the assessment of natural and anthropogenic sulphur in the environment, John Wiley and Sons Ltd., Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore.
[14] Morse, J. W. and Mackenzie, F. T., 1990, Developments in Sedimentary **48**, Geochemistry of Sedimentary Carbonates. ELSEVIER. Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo.
[15] Schlesinger, W. H., 1990, Biogeochemistry, An analysis of global change. Academic Press, INC. Harcourt Brace Jovanovich Publishers, San Diego, New York, Boston, London, Sydney, Tokyo, Toronto.
[16] Tyler, S. C., 1991, The global methane budget in microbial production and consumption of greenhouse gases: Methane, nitrogen oxides, and halomethanes. Edited by John E. Roges and William B. Whitman, American Society for Microbiology, Washington, D.C.

第十一章　气体地球化学

第一节　气体地球化学发展简史

空气及其化学成分或许是人们最熟悉的气体。生命起源、物种的进化，人类的生存等与大气息息相关。随着生产力的发展、社会的进步，人类对气体的认识随之而加深。烃类气体的可燃性是首先引起人们注意和加以利用的性质。关于天然气的文字记载史至少有 3000 年以上。我国早在公元前 1122～770 年就有关于“泽中有火”的记载（易经）。公元前 1500 年格罗多特（俄国）发现了小亚西亚南部沿岸地带希麦拉山的“长明火”。公元前三至一世纪，中国四川开始用钻井方式获取天然气。到公元 13 世纪，天然气的利用已达到相当规模。最早对气体进行成分分析的，应归功于德国科学家 Bunson，他在 1846 年分析了冰岛地热气体的组成。人类对地球气体的认识研究已有漫长有历史。但尽管如此，作为一门专门研究气体的地球科学则是人们最不熟悉、最不了解的一个领域。通过各种途径文献的检索，“气体地球化学”以一门学科名字（Gas Geochemistry）的形式第一次出现在 1984 年美国夏威夷召开的《火山、地震、资源勘探和地球内部的气体地球化学》国际学术会议上，仅有 10 多年的历史。可以说气体地球化学是一门十分年轻，十分薄弱，但又充满生机的前沿学科。

关于地球内部存在大量气体的假说，是人们十分关注的问题。大量的观察事实表明，地球的脱气作用是一直进行着的全球过程。大气、海洋的形成与这一过程密切相关。脱气的速率是不均一的，依赖于地球内部的化学成分、物理条件、地质结构和物质的运动。随着气体地球化学研究的进程，地球科学家愈来愈多地认识到气体在地球形成、演化历程中扮演着重要的角色。

“固体”地球含有丰富的气体。近年来，对各类地球气体进行了大量的研究工作，涉及众多的研究领域，包括：大气和水圈的成因和演化、地球内部状态及动力学过程、板块构造、地震机理和预报、火山喷发作用、油气和其它矿产资源勘探以及全球环境演变等。可以说，对地球气体的研究涉及地球的各圈层，各具特征又相互联系、相互制约，从而构成了气体地球化学学科研究的一个完整体系。

随着当代社会需求和科技的迅猛发展，年轻的气体地球化学正处于一个新的起点，面临着更富于挑战、竞争的局面，即国际间合作日趋频繁，学科综合交叉的深度和广度愈来愈大，对新技术、新方法的要求愈来愈苛刻，竞争也将更激烈。同时也展示了前所未有的发现和突破的大好机遇。

人类对地球气体的认识、了解和应用可追溯到遥远的过去，但作为一门独立的学科来研究，就必须形成学科本身的特色、研究范围和研究方法。任何学科产生和发展均与

人类生存、社会进步的需求紧密相关，气体地球化学也不例外。学科的发展很难严格地划出一个阶段和界线。如果把气体地球化学的起始阶段追溯到过去 20 年、30 年，甚至更远，则可以认为这段时期积累了大量的基础资料。所涉及的领域主要是天然气、地热资源及与地震、火山活动等灾害有关的领域。通过国际联机检索，1979 年前，作为学科起始阶段“气体的地球化学”（Geochemistry of Gases）词条出现在论文或专著中还不到 40 条，其研究领域也主要局限在资源（天然气、地热）方面。

进入 80 年代，气体地球化学有了长足的发展，现代实验技术（气体组分和同位素分析技术）的引入，使得对地球气体的研究引起了科学界的广泛关注，其研究领域、研究深度均迅速扩大和发展，气体地球化学已成为一门独立的前沿学科。其主要标志是：

1. 气体地球化学实验技术突飞猛进的发展

气体本身的物理状态（气态）以及大气可能造成的污染，使得对气体样品采集和分析的难度要比固、液态的样品大得多。这或许是气体地球化学长期以来发展缓慢的重要原因之一。跨入 80 年代，高灵敏度、高分辨和高精度的各种现代化分析仪器，如气相色谱仪，微量气体质谱计、气体同位素质谱计以及真空技术、激光技术等的应用，大大促进了气体地球化学的发展。可以说当代的分析技术可以提供任何地球样品（气、液、固）的气体组分和同位素组成资料。

2. 对各种类型地球样品的深入系统研究，已在不同的领域形成了一个个分支研究领域，从基础理论到应用研究构成了一个完整的学科体系。如：天然气地球化学、稀有气体同位素地球化学。

3. 对各种类型样品的气体组成和同位素组成特征的研究，已进到对某一地质体系或地质过程的研究。1984 年美国夏威夷召开的（火山、地震、资源勘探和地球内部过程的气体地球化学学术研讨会），不仅第一次采用了“Gas Geochemistry”这一学科名词，而且就其研讨会的命题也反映了气体地球化学作为一门学科，它所涉及的范围和研究深度。

4. 资源、环境和灾害是当代人类面临的三大问题，这不仅是其他地球科学家关注、研究、以期获得重大突破的问题，也是气体地球化学家们所研究的对象。天然气是一种重要的能源，无疑是气体地球化学研究的重要领域。且已有丰富的学科积累。在全球环境演变问题研究中，“温室气体”及其形成的化合物（$CO_2 \rightarrow CaCO_3$）无疑可提供过去和现代全球气候和环境变化的重要科学信息。地质灾害（如地震、火山）问题研究中气体及其同位素组成变化已成为探讨、预报地震和火山活动过程的重要手段。气体地球化学作为一门独立学科在社会发展进步和科学研究领域占有重要的一席。

5. 气体地球化学是在众多地球科学学科基础上，采用现代科学技术的成果迅速发展起来的一门综合性边缘学科。

第二节　气体地球化学学科特点和研究范围

自然界存在的各种气体（包括人工排放物）主要是元素周期表中 H、N、O、S、卤素和稀有气体等形成的单质或化合物。根据气体组分的特征，可将其分为三种类型，即以甲烷为代表的烃类气体，以 CO_2、N_2、O_2、H_2、H_2S 等为代表的非烃类气体和周期表的零族元素——稀有气体。

气体地球化学主要是研究这些气体的地球化学特征、成因类型、运移、聚集规律及其所参与的地球动力学过程和表征的地质学意义。

烃类气体是天然气中占优势的气体成分，是优质的能源资源和化工原料，在国民经济建设和社会进步中占有十分重要的地位。烃类特别是甲烷参与各种地质作用、成矿作用已引起人们的强烈关注。甲烷是“温室气体”之一，其环境意义更引起广泛的兴趣。烃类气体地球化学或天然气地球化学是气体地球化学中历史悠久，发展最快，成果最多的一个分支领域。

非烃气体在某种意义上也是重要资源，如CO_2气藏。非烃气体早在人类观察火山活动、利用地热资源的过程就作了大量的工作，积累了丰富的资料。非烃气体的化学活动性，使得它们在参与各种地球化学过程中起着非常重要的作用。但正是由于它们的化学活动性，使得其参与的过程变得复杂而难以捉摸。

稀有气体及其同位素组成特征的研究也是气体地球化学研究领域极为活跃，硕果累累的一个重要分支。稀有气体的化学不活泼特性，使得它们难以形成稳定的化合物。原始稀有气体常常从固相大量丢失。因此，各类天然物质中，由核过程引起的同位素组成变化极其灵敏。稀有气体在自然界的行为显示了若干重要的特点：

(1) 同稀有气体的宇宙丰度相比较，各种天然物质中原始稀有气体的丰度极低，各种核过程和物理过程产生的各种效应十分突出，从而使得我们有可能鉴别其它成因类型的稀有气体；

(2) 在多数场合，根据稀有气体的元素和同位素组成特征，我们可以讨论有关的物理过程，而不涉及极为复杂的天然化学过程，这样可使得所提出的各种理论模式更接近于真实情况；

(3) 稀有气体的高度挥发性，有助于探索挥发性元素的脱气历史，各种天然物体的热历史与及与稀有气体有关的种种热力学过程。

气体地球化学研究涉及地球的各个圈层，各具特征又相互联系、制约，构成了气体地球化学学科研究的一个完整体系。按地球各圈层的概念，可将气体地球化学的研究范围归结为：

1. 近地表

气体直接参与地球表生作用过程，构成地-气、水（海洋、陆地水）-气和生物（包括人类）-气的诸多耦合关系，成为当前研究过去和现代气候和环境演变的重要场所。地球深部过程引起的“脱气作用”在整个地质历史中，直接参与和影响了表生作用过程，在某些演化阶段甚至是十分强烈的。诸如，大气圈、水圈的形成和演化。地震和火山活动中大量地球内部气体的释放对地球气候和环境的影响。

2. 上地壳

上地壳是地球内部过程的重要场所。气体参与这些过程所起的作用和作为资源（如天然气、氦、二氧化碳等），以及参与成矿作用所扮演的角色是研究、解决地质灾害问题和资源勘探的重要研究领域之一。

3. 下地壳-地幔

深部地质研究是当前地球科学发展的前沿研究领域之一。深部地质研究的重点是上地幔，上地幔的研究核心则是软流层（体）。研究地幔流体（气体）的运动，对于地壳构造（板块、裂谷等）作用、岩浆作用、变质作用、内生成矿作用的影响和参与是气体地球化学领域极富探索性和重要的研究方面。深源气体作为深源成矿作用和深部过程的示踪剂已引起科学家们的特别关注。

4. 地球整体

当代宇宙科学研究成果表明，太阳系各天体大致是在相同的时间（约 4.55Ga 前）从原始太阳星云凝聚而成。地球是太阳系的一员，要认识了解地球，无疑通过比较行星地质学研究，通过与陨石的对比研究，可获得地球原始状态的重要信息。

研究表明，行星大气化学成分主要决定于行星的质量、表面温度及行星与太阳距离等因素。对类地行星而言，由于距太阳较近，原始气体几乎被驱赶殆尽。地球和金星由于它们的质量所决定的气体逃逸速度和后期的脱气作用，现今在大气是次生大气，而类木行星的大气迄今仍保持着形成时俘获的星云原始气体。

通过对比行星大气化学成分、陨石有机质及星际有机分子研究，阐明了地球从太阳星云俘获的原始烃类气体是非生物成因天然气藏的主要物质来源。

5. 气体地球化学发展态势

当今世界社会文明的发展在很大程度是以地球资源(包括一次性能源)的开展利用为基础，全世界大多数国家都将资源的勘查开发与合理利用列为经济建设的重要问题之一。

对于在世界经济活动中具有举足轻重地位的一次性能源（煤、石油、天然气等），气体地球化学的理论和技术在勘探开发中无疑会起着重要作用。同时在煤、石油、天然气开发利用过程中带来的环境问题在很大程度又与气体有关。

煤中常含大量的气体，一公斤的煤可含 CH_4 达一升。对煤层甲烷的开发利用，已成为一个重要的研究论题。同时，煤层中甲烷、CO_2 在开采过程中又可能造成地质灾害（瓦斯爆炸，CO_2 突出等）和环境问题。因此，对煤的开发利用不仅是资源问题，也涉及到地质灾害、环境问题。

深入开展天然气地球化学特征、地质地球化学理论研究，为扩大资源、增加储量提供科学依据，无疑是气体地球化学学科发展的主要研究方向和目标。这包括对常规天然气（油型气、煤成气等）、深层天然气和非生物成因天然气的研究。

气体参与成矿作用的积极作用，使开展成矿作用的气体地球化学研究成为资源勘探开发的一个重要问题。

地震、火山均是严重危及人类生存、社会发展的自然灾害，尤其是大规模的地震。地震预测是现代科学中最困难而又最为迫切需要解决的问题之一。探索地质灾害过程中气体的地球化学行为和可能提供的科学信息是气体地球化学学科发展的另一个重要方面。

全球环境和气候的演变与资源、灾害问题构造了人类所面临的，急待解决又十分困难的三大问题。也是气体地球化学发展和研究的重要领域。

从地球科学的发展来看，地球各圈层物质的分布状态，动力学过程、演化规律及其相互制约、影响关系既是当今地球科学的最重要的研究内容，也是气体地球化学的基本研究领域。

从学科的特点，气体地球化学研究应立足于全球性、统一性的整体研究，在方法手段上应立足于从宏观到微观，高精度的分析测定和多学科的综合交叉研究；其研究成果既要发展气体地球化学学科理论体系和实验技术系统，更要在资源勘探开发、生态环境保护、地质灾害防治上得到实践的检验。气体地球化学的发展将体现多学科的相互渗透、交叉和综合。同时也将会促进相关学科的发展。

第三节　天然气地球化学

广义而言，自然界一切天然生成的气体都可称为天然气。但在石油、天然气工业或人们传统的观念中，对“天然气”这一术语赋于了特定又广为接受的概念，即指可燃的烃类气体。在国际上诸多学者为了澄清思路，明确研究目标，除采用传统的“天然气”(Natural Gas)外，亦采用“化石燃料气体”(the Fossil Fuel Gas)或“能源气体”(the Energy Gas)。在本章中，采用“天然气”这一术语系指以甲烷占优势的天然气体。就广义而言，我们不妨用“天然气体”这一术语，泛指自然界一切天然生成的气体。

在“天然气”中除以烃类气体占优势外，尚伴有一定数量的非烃气体，如：CO_2、N_2、H_2、H_2S 和稀有气体等。天然气研究的主要对象是甲烷等烃类气体。

一、未来能源的选择

人类大约在 21 世纪后期将面临石油资源枯竭的问题。在经历了生物质（以木材为主）、煤和石油三代能源之后，不得不转向寻求可供利用的第四代能源。这不仅要在技术和蕴藏量上能够满足人类日益增长的经济发展需求，更要满足人类与大自然协调发展对环境的要求。经济-能源-环境已成为一个不可分割的整体。

对技术和能源资源综合分析结果表明，目前有核能、煤和天然气有可能在未来替代石油，成为第四代能源，H_2 作为未来的能源引起强烈的关注。H_2 与 CH_4、煤、石油不同，其燃烧时不产生污染物或温室气体，仅仅产生水蒸气。但 H_2 在地壳中不可能形成大的储量，H_2 不是化石燃料。如果依赖于其它能源（电能、太阳能、风能等）生产 H_2，则 H_2 的广泛应用必将受到限制。

在人类最终的能源结构中，核能会占有相当重要的地位，但在目前只占全球能源结构的 6%。在技术上对核泄漏和核废料处理未能达到使社会大众感到安全之前，大规模地利用核能似乎还不太可能。同时，随着和平利用核能的过程，核技术和核原料的扩散和拥有会带来核武器扩散的潜在危险。

煤在人类能源供给方面一直扮演着十分重要的角色。即使在以石油为主的第三代能源期间，它也占有整个能源比例的 27%。按照人类目前的消费水平和煤的最终储量预计，它至少可供我们用到 22 世纪结束。因此，煤自然可作为第四代能源的预选目标之一。但由于煤从开始至燃烧带来的一系列环境同题，又使得以煤为主要能源的时代不可能再现。

“洁煤技术”的突破，或许将会为煤的使用展现广阔的前景。

综合所述，人类第四代能源的选择，最佳候选对象是天然气（图 11.1）。

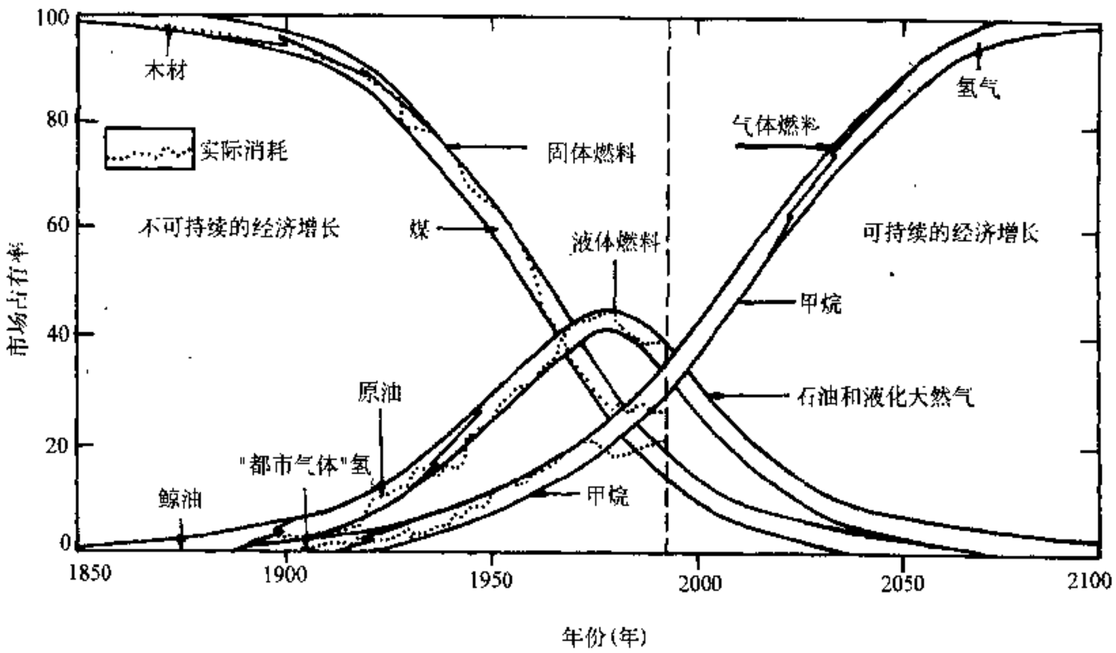


图 11.1 全球能源系统演化

（据 Hefner，1993）

二、天然气的化学组成

天然气是几种或多种气体组分的混合物。天然气常见的化学组分有：

甲烷　甲烷通常是可燃天然气的主要组成部分。在与其他烃类气体的混合物中，其含量经常超过 90%。纯甲烷为无色气体，稍具大蒜气味，它比空气轻得多。在 15℃和标准压力下，$1m^3$ 甲烷重 0.677kg。

甲烷具有高的热稳定性。它明显开始分解的温度不低于 600℃。甲烷是可燃天然气的主要成分（其含量有时达 99%），而且是油藏气的必然成分。在伴生气中，由于含有重烃（如乙烷、丙烷、丁烷等），其百分含量略微降低。在煤矿中也经常存在甲烷。

乙烷　乙烷为无色气体，比空气稍重，在标准状况下，$1m^3$ 乙烷重 1.270kg，在自然界未见过纯乙烷单独存在，一般与甲烷伴生。它的热值为 60.357～65.946MJ/m^3。

丙烷　丙烷同样为无色气体，比空气重，在标准状况下，$1m^3$ 丙烷重 1.9659kg。像乙烷一样，丙烷在自然界没有单独存在，而是油藏气的必然伴生物。丙烷的热值为 86.403～93.889MJ/m^3。

丁烷（正构）　丁烷（正构）具有比空气大一倍的密度。在 15℃和标准压力下，$1m^3$ 丁烷重 2.454kg。在标准压力下，仅当温度大于 0.6℃时，纯丁烷才以气态存在。在 15℃，176.5kPa 压力时，丁烷变成密度为 0.582g/cm^3 的液体。

除正丁烷外，还有异丁烷，它们具有同样的化学成分，但分子的内部结构不同。异

丁烷的物理性质也与正丁烷略有不同。如在标准压力下，异丁烷到－11℃还处于气态，更低温度时才变成液体。

丁烷一般仅在油藏中遇到，因此是指示与油有关的气体标志之一。丁烷的热值为112.294～121.685MJ/m^3。

戊烷　戊烷与丁烷一样有两个异构体：正戊烷与异戊烷。后者是汽油的组成部分。戊烷在天然气中以稀有掺和物状态出现，其含量一般不超过2%（体积）。在特殊情况下，油藏气中戊烷含量可达10%（体积）。

在甲烷同系物中，一般以乙烷为主，其次是丙烷。丁烷和戊烷（及其异构物）的含量变化不定，但一般比其他成分低。

二氧化碳　二氧化碳在自然界广泛分布。在大气中它的含量约3.7×10^{-4}。在近火山区及工厂附近，大气中二氧化碳含量增加。在地壳火山活动区和岩石强烈变质地区，二氧化碳广泛分布，当其出露地表时，往往形成气泉。

天然气藏中经常含有二氧化碳气，并且有时含量很高，甚至以纯二氧化碳气藏产出，如我国的三水盆地、苏北盆地、济阳拗陷和松辽盆地等都分布有含二氧化碳较高的气藏和纯二氧化碳气藏。但在大多数情况下，天然气中二氧化碳的含量变化在百分之几到百分之十几。

二氧化碳气无色，具有非常微弱的气味。它比空气重50%，1m^3二氧化碳气在标准状况下重1.858kg。二氧化碳气在水中有高的溶解度。例如，在15℃时，100单位体积水中可溶解101.9单位体积的二氧化碳气；而在0℃时，则可溶171.3单位体积二氧化碳气。因此，二氧化碳气在自然界一般以溶解在水中的状态出现。

当15℃和压力超过5.54MPa时，二氧化碳气转变为液态。二氧化碳与水形成水化物$CO_2\cdot H_2O$。二氧化碳具有高的热稳定性，仅当温度超过2 000℃时才分解为碳与氧。

氮气　氮气是大气的主要成分，平均含量占大气圈重量的75.5%。在自然界，氮的总量等于4×10^{15}t。地壳中见到的氮气主要通过循环的地下水、雨水等从大气携带而来。

在天然气中，氮气比二氧化碳更常遇到。它的含量通常不超过10%（经常为2%～3%）。但也有纯氮气流或含氮气50%以上并含大量二氧化碳的气流。在油田水和地层水以及结晶岩中，有时也含有大量氮气。

氮气为无色无味不活泼气体，1m^3重1.83kg。在大气压下，温度低于－195℃时氮气开始液化。

硫化氢　硫化氢是一种带有臭味的可燃气体。燃烧1m^3硫化氢需7.15m^3空气（而甲烷需9.53m^3空气）。1m^3硫化氢重1.438kg。硫化氢易溶于水。20℃时，单位体积水中可溶2.582单位体积硫化氢气，而0℃时可溶4.670单位体积。

地壳中常见硫化氢。在火山区和山区地表广泛见到它的露头。

在天然气中也常遇到含有硫化氢较高的情况，如我国四川盆地一些天然气藏中硫化氢含量达67%以上。

氢气　氢气具有很大热值（96.296～141.933MJ/kg）的可燃气体。它是所有已知气体中最轻的，比空气轻13.3倍。

在15℃和1atm时，1m^3氢气重0.085kg，纯氢气在自然界罕见，并且数量很少；一般是以掺和物形式在不同成分气体中存在。在烃气中它的含量很少超过3%，但是已发现

含H_2量达15%的气体出露处（产自阿拜疆的泥火山）。在非烃气中，氢可达到很高浓度。如俄罗斯地台西部耶耳斯克和克列斯捷茨井产的气体氢气组分含量很高。在阿腊耳井产自井深5400m的气中，氢含量为13%～28%。

氧气　氧无色无气味，比空气稍重，1m³氧气在标准状态下重1.351kg。

氧具有高的化学活动性，因此仅在大气中以氧分子存在，其含量占大气重量的23.01%。氧很少存在于天然气组分中。当空气渗入地壳时，氧很快由于氧化反应被消耗，以至到20m深处，其含量就不超过1%，而到大于100m深处，氧实际上已不复存在。在浅处短期循环条件下的大气成因气中，氧含量可高达20%。在这种情况下，同时含大量氮。

一氧化碳　一氧化碳是无色无气味的可燃气体，燃烧1m³一氧化碳气需要2.38m³空气。一氧化碳的热值不超过10.124MJ/kg。1m³一氧化碳在标准状况下重1.001kg。

在自然界未遇到过单独存在的纯一氧化碳气，一氧化碳一般与高温析出气伴生（如火山爆发或伴随有气体燃烧的泥火山爆发）。

二氧化硫　二氧化硫气存在于与火山活动有关的气体中，如硫质喷气孔之一的埃特纳火山，在1856年析出气中含二氧化硫气94.1%（还有5.9%的氮）。

二氧化硫气比空气重，1m³二氧化硫在自然状态下（1atm和温度20℃）重2.705kg。在标准压力下，二氧化硫气在−10℃时液化，而当压力为0.49MPa，温度不低于32.1℃才能以气态存在。析出二氧化硫气的气流一般具有高温。如上述埃特纳火山在60.5℃析出二氧化硫。

稀有（惰性）气体　稀有气体指的是门捷列夫周期表中占据零族的气体元素，并因在自然条件下本身化学的惰性而得名。稀有气体无色、无味。天然气中的稀有气体有：氦、氖、氩、氪、氙、氡。

在自然界中稀有气体以掺和物形式存在于天然气中，其含量很少超过1%。但氦的含量有时可达百分之几。如美国亚利桑那州诺瓦伊-切姆别尔斯氦气藏中，氦含量达10%，在我国苏北盆地的黄桥地区发现氦含量达1.2%的天然气藏。四川盆地威远气藏中氦含量达0.3%左右。气体中氦含量超过0.1%就达到工业开采品位。

氦　氦有两个稳定同位素^3He和^4He，但在大气中^3He含量甚微。大气中$^3He/^4He$值为1.4×10^{-6}，$^3He/^4He$比值在说明天然气的来源上是很有意义的指标。

氩　氩有三个稳定同位素：^{36}Ar，^{38}Ar和^{40}Ar，在地球大气中其相对含量分别为0.337%，0.063%和99.600%。在烃气藏中，氩含量通常为$(8\times10^{-4}\sim6\times10^{-3})$%。

氖　氖有三个稳定同位素：^{20}Ne、^{21}Ne和^{22}Ne。在大气中^{20}Ne占总氖量的90.51%，^{21}Ne为0.266%，^{22}Ne为9.22%。在天然气中，氖含量变化在$(n\times10^{-7}\sim n\times10^{-5})$%的大范围内。

氪　氪有六个稳定同位素：^{78}Kr、^{80}Kr、^{82}Kr、^{83}Kr、^{84}Kr和^{86}Kr，在大气中分别占总氪含量的0.354%、2.27%、11.56%、11.55%、56.90%和17.37%。在天然气中，氪含量从$n\times10^{-6}$%变化到$n\times10^{-7}$%。

氙　氙有9个稳定同位素，其中^{129}Xe、^{131}Xe和^{132}Xe分布较广（分别占氙总量的26.44%、21.18%和26.89%）。在天然气中，氙含量由$n\times10^{-7}$%变化到$n\times10^{-9}$%。

在天然气中还存在一种特殊的气态组分——汞蒸气。汞的含量在天然气中是微量的，但汞的地球化学特征在天然气勘探和研究中是非常有意义的。

三、天然气成因类型

天然气类型是依据特定的地质地球化学特征为原则划分的。在天然气分类历史上，存在着不同的划分标准。不同的分类原则可将天然气分为不同类型。

天然气类型分类原则众多，概括起来主要有以下六种：(1) 按组分划分：如干气、湿气；烃类气、非烃气。(2) 按天然气来源划分为：有机来源和无机来源。(3) 按生储盖组合划为：自生自储型、新生古储型、古生新储型。(4) 按天然气相态分类：游离气、溶解气、吸附气、固体气（气水化合物）。(5) 按有机母质类型：腐殖气（煤型气）、腐泥气（油型气）、腐殖腐泥气（陆源有机气）。(6) 按有机质演化阶段：生物气、生物-热催化过渡带气、热解气（热催化、热裂解气）、高温热裂解气等。在这些分类中，它们互相联系、相互制约。其中成因类型为主的综合划分方案在天然气地质研究中占重要位置。

关于天然气的成因类型从总体而言，应该说可划分为二大类：有机成因天然气和无机成因天然气。近年来国际上诸多学者提出更明确的术语，即生物成因天然气（Biogenic Natural Gas）和非生物成因天然气（Abiogenic Natural Gas）。前者指与生命物质有关的有机物质演化生成的天然气（有机成因天然气），后者则是与生命物质无关的天然气（无机成因天然气）（图 11.2）。

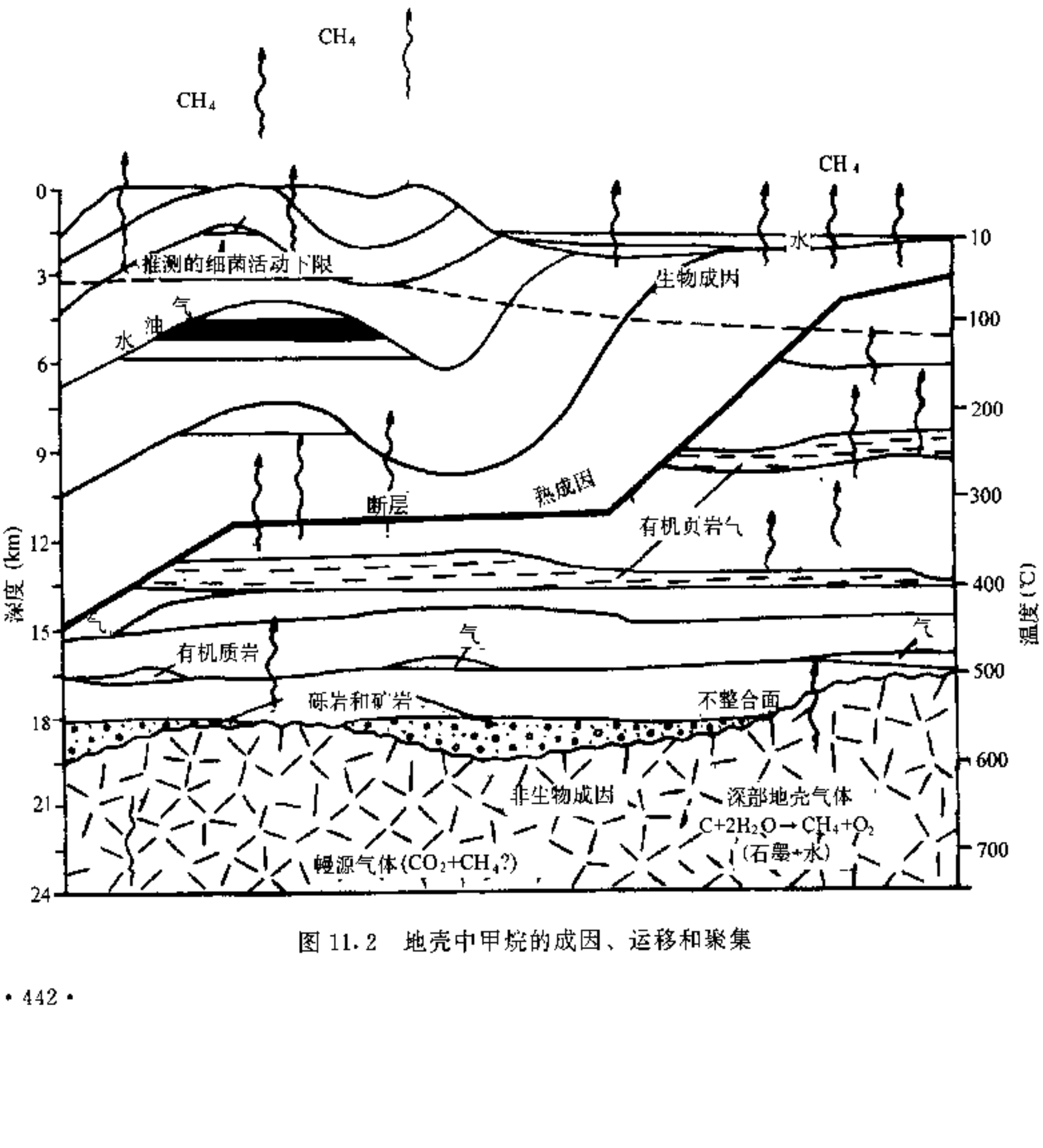


图 11.2　地壳中甲烷的成因、运移和聚集

以下所讨论的“天然气”则是指“有机成因”或叫“生物成因”天然气。至于“非生物成医”天然气则在另一节中进行讨论。

表 11.1 中所提及的“深源气”与上述概念有出入，某种意义上反映气体埋藏的“深度”，也可理解成具“成因”的概念。

表 11.1　我国学者对天然气的分类

（据徐永昌等，1994）

作者	韩跃文（1984）	熊寿生等（1984）	徐永昌等（1985）	包茨等（1988）
天然气分类	生物成因气 热解成因气 深源气	厌氧细菌生化气 有机质热降解气 有机质热裂解气 深源热分解气 岩浆脱气、火山喷气 围岩分解气、变质气 循环热液气	生物气 油型气 煤型气 深源气	生物气 热解气 煤成气 深源气
作者	**张士亚等（1988）**	**黄汝昌（1988）**	**陈荣书（1988）**	**张厚福（1989）**
天然气分类	生物气 　腐泥生物气 　腐殖生物气 热解气 　油成气 　煤成气 深源气	生物成因气 生物低温陆源成因混相气 油型气（石油伴生气） 陆源有机气 煤成气	生物成因气 油型气 煤型气 无机成因气	有机成因气 　生物气 　热解气 　油型气 　煤型气 　裂解气 无机成因气 　宇宙气、火山气 　岩浆岩气 　变质岩气 　无机盐类分解气

天然气是一种以甲烷为主的气体混合物，含有少量乙烷、丙烷和其它不可燃气体组份。甲烷与石油相比具有极高的稳定性，在正常压力下，石油在 150℃以上就会分解，而甲烷在 1 600℃尚可稳定存在，这一温度已相当于地下 240km 深处。

1. 天然气的成因类型

占天然气主要成分的甲烷，有广泛的来源，就甲烷的成因而言，可将天然气划分为三类：生物成因气、热成因气和非生物成因气。

(1) 生物成因气（Biogenic Gas）

生物成因气是由微生物在近地表缺氧环境中，分解有机物产生的天然气，也称为菌解气。其理论温度低于 97℃。沼泽或稻田中生成的沼气（甲烷）亦属此类。

(2) 热成因气（Thermogenic Gas）

热成因气的形成方式与石油相似，沉积有机质随着沉积物的埋深加大，温度升高，其长链有机化合物将断裂、分解形成天然气。

(3) 非生物成因气（Abiogenic Gas）

系指地球内部迄今仍保存的地球原始烃类气体，或地壳内部经无机化学过程产生的烃类气体。

2. 常规天然气与非常规天然气

人类在开发利用天然气的过程中，由于勘探开发技术水平和利用程度的差异，常采用常规和非常规的概念来加以描述、分类。这仅具有相对的意义。就目前世界天然气勘探开发利用的现状可划分如下：

（1）常规天然气（Conventional Gas）

按现有技术水平，已大量勘探开发的天然气。

油型气（Oil Gas）

煤成气（Coal Gas）

生物气（Biogenic Gas）

（2）非常规天然气（Unconventional Gas）

已显示了广泛的资源前景，但需采用特殊的工艺技术尚可进行勘探开发的天然气。

深层气（Deep Gas）

煤层甲烷（Coalbed Gas）

致密岩气（Tight Gas）

水溶解气（Dissolved Gas）

富有机质页岩气（Organic-Rich Shale Gas）

甲烷水合物（Hydrate）

天然气（甲烷）的特殊物理化学性质，多种类型的成因和来源，使得它的地质分布与煤和石油有一定联系但又十分不同，它既可以与石油、煤有关，形成独立气藏，又有更广泛的来源和分布。石油往往赋存在年代较新和埋藏较浅的岩层中。世界上有50%以上的石油产于侏罗纪或其它更新的岩层中（180Ma），其赋存深度一般小于3 000m；而天然气最古可以赋存在显生宇之前的地层中，如四川威远的震旦纪天然气藏（>800Ma），新至第四纪（<1.64Ma），如中国的柴达木盆地，甚至在现代沉积物中发现可供开采的浅层生物气，如中国东部。天然气的埋深浅可至几米，深则可达万米以上。以甲烷为主要成分的天然气，可能是世界上最丰富的碳氢化合物，其资源量将超煤和石油的总和。

长期以来，公众甚至专业技术人员都将天然气与石油混为一谈，从地质调查到勘探开发、从工程管理到商业贸易均把天然气置于石油副产品的地位。这不可避免地阻碍了天然气工业的发展，尤其影响了对天然气资源量的评价。传统观念的改变和突破，带来天然气工业的发展，在美国和中国均不乏其例。随着科学技术的发展，人类对天然气认识上存在的误区正逐渐被打破。世界范围内，预计天然气剩余和可望发现的储量总和为$2.62\times10^{14}m^3$。按1990年世界天然气消费量计算，可供人类使用126a，若以天然气取代石油，成为第四代能源，在世界总能耗中天然气的比例将由现在的26.6%上升到40%，消费率为$3.856\times10^{12}m^3/a$，它仍可满足我们使用70a。

尚需指出的是，上述对天然气储量的评估仅仅是基于常规天然气的数据，尚未考虑非常规天然气的巨大资源量。同时，对非生物成因气的研究一旦获得突破，将为人类提供更为丰富、更为巨大的天然气资源。

四、有机质成气的地球化学特征

在现代沉积物中有少量烃类，它们由生命组织沉积而来。年轻沉积物早期成岩过程很少变化，它们具生物起源的特殊结构，主要由酚化合物、蛋白质、碳水化合物、脂肪、脂肪酸等化合物组成。由于形成环境的不同，它们以不同比例出现在有机母质中，构成不同类型的干酪根。原始沉积的有机质，由于氧化、生物作用受到破坏，其组分逐渐成为干酪根前身的新缩聚结构的组成部分，当沉积物逐渐埋藏时，缩合作用和官能团的损失造成非溶解作用不断发展，导致从黄腐酸到腐殖酸，最后形成干酪根。

在形成干酪根的过程中，一方面由于继承了原始烃类，另一方面可溶有机质（氨基酸、羧酸、碳水化合物及沥青质等）的有机化学演化以及不溶有机物的缩聚作用等可以形成气态烃，这一时期正处在粘土矿物转化阶段，粘土矿物的催化作用在该过程中起重要作用。随着演化程度的增加，有机质在热力作用下发生缩合、分解和热裂解作用形成各种气态烃。因此，在有机成气演化研究中，有机质母质类型和有机质演化过程中的地球化学作用具有重要意义。

1. 气源岩

有机质在地球化学演化过程中都能产生一定数量的气态烃，但作为气源岩，则与有机质的丰度、类型、演化程度等因素有关。因此，气源岩的定义为：在地质演化过程中曾生成和释放出足够的气态烃可以形成工业性天然气聚集的沉积岩。

（1）沉积有机质及其主要类型

沉积有机质主要来自水生生物或河流带入的陆生生物及其分解物。分布于各种沉积岩中的有机质，其性质差别很大。各种不同来源的有机质，就其化学结构而言，可划分为五类：①类脂化合物；②蛋白质；③碳水化合物；④木质素；⑤烃类。一般来说，动物和低等植物，特别是藻类和细菌类，以类脂化合物和蛋白质（氨基酸）为主，而高等植物则以碳水化合物和木质素为主，除少数藻类和细菌烃含量较高外，其他各类生物烃的含量甚微。

保存在沉积物中的各种原始有机质，在微生物、矿物转化、力和温度作用下，形成烃类、可溶性有机质和干酪根。

干酪根是沉积岩有机质分布最普遍、数量最多的一类，约占地质体总有机质的9.5%。它指存在于沉积岩和沉积物中不溶有机质。干酪根是有机质演化过程的中间产物（从生物先质到石墨）。在热演化过程中是气态烃的主要母源。石油地质学家在干酪根元素组成、化学结构、显微组分、沉积环境和演化程度研究基础上，根据其生油性能划分出三种干酪根类型，即Ⅰ型（优质生油或腐泥型）干酪根；Ⅱ型（过渡型或腐泥-腐殖型）干酪根和Ⅲ型（劣质生油或腐殖型）干酪根。Ⅰ型干酪根含有很多的脂肪族链状结构和少量芳香族结构物质，油气生成潜力高，主要来源于藻类类脂化合物或由于微生物活动而富含类脂化合物的有机物质。Ⅱ类干酪根含有较多芳香族和环状结构物质，油气形成潜力低于Ⅰ类干酪根，其来源一般与沉积在还原环境中的海相或湖相有机物质有关。Ⅲ型干酪根主要含有缩合的多环芳香族结构化合物和含氧官能团，具少量脂肪族结构物

质，生气潜力大，有机质主要来自陆源高等植物。在自然界广泛分布的过渡型（Ⅱ型）干酪根，它们的性质仍有明显差别，为便于认识其成烃潜力，根据有机质分了组成和元素组成，常把它又划分出两个亚类，即腐殖-腐泥型（Ⅱa）和腐泥-腐殖型（Ⅱb）干酪根。

腐泥型（Ⅰ型）有机质　腐泥型有机质形成于海洋和深湖的粘土沉积物和碳酸盐-粘土沉积物中，是还原环境的沉积。其原始母质为低等植物和浮游动物，特别是藻类、细菌的类脂化合物和聚合类脂化合物（油质、脂肪酸、脂肪酸酐、胶质、香脂、烃类等）组分。这类有机质具有高的原始H/C值（>1.25）和低的O/C值（≤0.8）。腐泥型有机质主要由无结构的均一藻质体（85%以上）组成，是在很大程度上经过改造的物质，与原始母质已无相似之处，并富含氢（达10%），有机质可溶组分族组成中总烃含量高（>50%），非烃和沥青质含量低（<40），饱/芳值高（2.6）。富含腐泥型有机质沉积物，经历成岩作用可形成藻煤和油页岩。

腐殖-腐泥型（Ⅱa）有机质　腐殖-腐泥型有机质主要形成于半深水还原环境，其原始母质主要是低等植物和浮游动物，含有部分草本植物。其中脂肪族结构物质含量为90%～50%，芳香结构物质含量在10%～50%之间，H/C值为1.25～1.0，O/C值为0.8～1.0。

腐泥-腐殖型（Ⅱb型）有机质　腐泥-腐殖型有机质是在弱还原地球化学环境下形成于滨海和滨源的泥质沉积物。其有机母质来源复杂，既有低等生物，亦有高等植物的加入，这类有机质的脂肪族结构物质含量低（50%～10%），芳香族结构物质含量较高（50%～90%），H/C值较低（1.0～0.85），O/C值较高（1.0～1.5）。

腐殖型（Ⅲ型）有机质　腐殖型有机质主要形成于弱还原或氧化环境的滨海、湖相和沼泽相环境。原始有机母质主要是陆生高等植物，含有许多可鉴别的植物碎屑。这种类型的有机质由大量的多环芳香结构物质组成，含有大量杂原子的酮及羧酸基，酯基甚微。腐殖型有机质具有低的H/C值（≤0.85）和高的O/C值（≥1.5）。脂肪族结构物质含量低（≤10），而芳香族结构物质含量高（≥90）。在有机质显微组分组成上表现为富无结构镜质体、丝质体和半丝质体。高度富集腐殖型有机质的沉积物经历成岩作用而形成煤层。

（2）气源岩类型

根据有机质沉积的岩相、岩性、有机质类型、可溶有机质组分组成、有机质来源和成烃演化特征，可将气源岩分成三大类：

①泥质（非煤系）源岩　指有机质碳含量在0.3%以上以粘土矿物为主的海相和湖相沉积岩。沉积环境以深水、半深水还原环境为特征。沉积物中具不同比例的腐殖型和腐泥型有机质，岩性以暗色泥岩、页岩、粉砂质泥岩和油页岩为主，泥质源岩是天然气的重要母源。

②碳酸盐岩源岩　海相碳酸盐岩包括各种灰岩和白云岩。岩石学研究表明，碳酸盐岩主要组成来自生物及其产物，本身就提供了成烃的原始物质。从成油角度看，有机碳0.30%以上的碳酸盐岩就可成为油源岩（Hunt，1979）。有机碳在0.1%以上的碳酸盐岩即可认为是气源岩。碳酸盐岩主要形成于热带及亚热带的近海陆相，这些海盆地中养料丰富，多种生物大量繁殖，但它们多为较浅的充气沉积盆地，生物残骸中的有机质易于氧化破坏。因此，尽管现代沉积中泥质主要是低等动物、浮游动植物和藻类，它们都是

富含脂肪及蛋白质的有机质，因此，其母质类型主要是腐泥型、腐殖-腐泥型有机质，亦是油型气的重要母源。

③煤系源岩　指高度富集以高等植物为主的腐殖型有机质的沉积岩和煤层，沉积环境以复杂的氧化还原条件下的海陆交互相和沼泽相为主，尽管在地质演化早期（前泥盆纪），有以藻类为主的腐泥煤（藻煤），但绝大部分是以腐殖型有机质为主的煤系。煤系源岩是煤型气的最主要来源。

2. 气态烃形成的地球化学作用

源岩中有机质转化最主要的因素是岩石中细菌的活动、温度、催化作用、压力 、氢化作用等。在这些因素的综合影响下，有机质发生生物化学作用、缩合作用、脱氨基作用、催化作用、脱羧作用、热催化裂解作用和加氢作用，从而形成气态烃。下面将主要因素及地球化学反应作一简述。

（1）生物化学作用　生物化学作用指有机质在甲烷菌的作用下形成甲烷的作用。甲烷菌的生存有较为严格的环境条件限制，一般为还原环境（Eh＞－300mV，pH 为 6～8.8），中等温度（35～45℃），低 SO_4^{2-} 含量，营养来源主要是水生草本植物和陆源草本植物。目前已证实的最适合的产甲烷菌的底物有 H_2+CO_2、甲酸、甲醇、醋酸、甲基胺等。

（2）催化作用　源岩有机质由于粘土矿物分子与有机质中极性化合物的氢原子相互作用，从而破坏了它们的原始结构，促进有机质分子的重排并生成内部结构更加稳定的物质（烃类）。催化作用加强了温度对有机质的影响，使有机质活化能降低，使有机质在温度影响下的分解过程远早于没有催化剂对参与的分解过程。粘土矿物，特别是蒙脱石，是同时具备布朗酸和路易斯酸的催化剂。

（3）缩聚作用　在沉积有机质中，缩聚作用主要指芳香结构的聚合，即从小分子变成大分子聚合体的作用。在地质演化过程中，沉积有机质先体经生物化学作用和水解作用后，残余有机质物发生聚合作用形成不溶有机质。这些有机质是缩聚组成的含反应基由键桥所联结的核。核是单一的或缩合了环状物——芳香族、环烷或杂环。桥主要是氧、硫、肽或甲叉的键。最主要的反应基是羟基，早期的缩聚（合）作用主要是芳香结构化合物的缩合，晚期的缩聚作用可能发生在不溶有机质聚合物的内部或不溶有机聚合物之间的进一步缩合，从而产生气态烃。

（4）脱基团作用　脱基团作用指有机质脱去羟基、羧基和氨基等形成烃类的化学作用，这些过程在温度、压力和催化剂联合作用下发生。在有机质沉积初期，生物作用和水解作用使有机质形成脂肪酸、氨基酸等可溶有机质及干酪根前身物质。脂肪酸在一定条件下，特别是催化剂存在下可以在较低温度获得烃类。

（5）加氢作用和氢的重排　加氢亦称氢化作用，由于有机质与烃类相比主要是贫氢，因此，外来氢类的加入将促进含基团化合物向烃类转化。如脂肪酸可在强还原条件下通过加氢作用生成烃类

$$RCOOH+3H_2 \rightarrow RCH_3+2H_2O$$

氢的重排作用包括在相同分子中的一系列反应。这样某些分子的氢变为消耗殆尽，另外一些分子则富氢。这些反应中芳构化可能是最主要的反应。氢化作用需要高温高压。故

在生成气体时，氢化作用的影响随有机质演化程度增高而增加。

(6) 热解作用　指有机质在热力作用下发生降解形成烃类的作用，其主要因素是温度。温度是影响有机质转化的最有效和长期起作用的因素。大部分蛋白质对温度升高反应最快，在50℃无催化剂参与下就开始大量分解。用蛋白质作低温模拟实验证明，150℃ 4小时可产烃类中甲烷达42.5%，气态重烃达18.9%。沉积有机质在热演化过程中，由于矿物（特别是粘土矿物等）在早期演化阶段起催化剂作用，而到演化后期催化活性降低，因此，有机质热演化过程的热解作用可分成两种类型，即热催化作用和裂解作用。

有机质成烃演化是一个非常复杂的过程，目前只能通过模拟进行宏观上的探讨。许多化学作用相互联系、相互制约，造成对化学作用研究的困难。

五、天然气的地球化学特征

1. 天然气组分

组分特征是天然气地球化学的主要特征之一。绝大多数天然气由多种气体组分组成，并且组分丰度变化很大，天然气的组分特征对其成因分析有重要意义。天然气组分主要为烃类气体和非烃气体两大类，烃类气体主要包括甲烷及其同系物，非烃气体包括CO_2、N_2、H_2、H_2S、Hg及稀有气体等。

烃类气体的相对丰度是判识成因类型的标志之一，其指标有干湿指数，C_1/C_{2+}、C_2/C_3、C_1/C_{1-5}及nC_4/iC_4。属于干气的天然气，烃类气体以甲烷为主，其成因主要为生物成因气，热裂解气和无机成因甲烷以及经运移分异的生物-热催化过渡带气、热解气等。湿气主要是热催化气和部分热裂气。生物-热催化过渡带气常介于干气、湿气之间、偏于湿气。C_2/C_3和nC_4/iC_4等主要反映有机母质的演化程度和气体运移特点。

非烃气体的组分丰度，一定程度上反映其演化程度和来源（有机或无机）。气体中汞的丰度是判识气源岩有机质类型的指标之一。稀有气体的丰度由于在天然气中含量甚微，且变化较大，在判识天然气成因类型中应用较少。轻稀有气体同位素的应用是我国天然气研究特点之一，下文将予以讨论。氦的丰度是划分是否具工业性开采氦气的标准，一般当天然气中He丰度>0.1%时，就具有工业开采价值。

2. 天然气的稳定同位素

天然气中化合物及元素碳、氢、氧、氮、硫的稳定同位素是判识天然气成因类型最主要的标志，其中碳、氢同位素应用最广，氧同位素应用较少。

(1) 碳同位素

在天然气组分的诸同位素中，碳同位素组成具有最重要的意义，所取得的成果也最丰富。甲烷、乙烷、丙烷等碳同位素组成可分别缩写为$\delta^{13}C_1$、$\delta^{13}C_2$、$\delta^{13}C_3$等。在自然界有机质演化过程中，生物作用、化学热力学和动力学作用产生同位素效应和同位素分馏，使得不同成因类型天然气中碳同位素组成发生大范围变化（图11.3）。

1) 有机成因烃类天然气

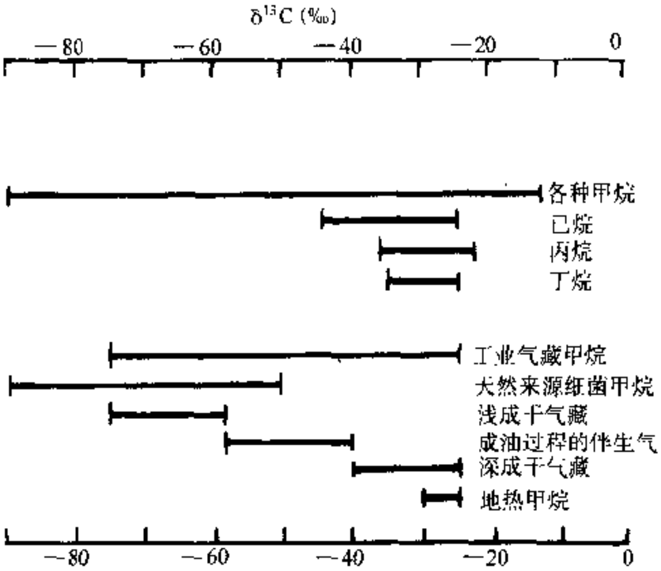


图 11.3 天然气甲烷同系物 $\delta^{13}C$ 分布

（据 Fuex，1977）

有机成因天然气的 $\delta^{13}C_1$ 对源岩的演化程度反映灵敏。受同位素分馏作用的影响，由有机母质生成的天然气，$\delta^{13}C_1$ 随着有机质演化程度增加而变重。Stahl 等（1977）提出，同一类型母质所产生的天然气，随 R^o 的增高，$\delta^{13}C_1$ 变重，二者存在着函数关系，根据不同的函数关系可以推断母质类型，近年徐永昌等（1990）指出在有机质演化的不同阶段此种规律是存在差异的。大致以 $R^o=0.6\%$ 为界，腐泥型母质和腐殖型母质在同一演化阶段，$\delta^{13}C_1$ 有所不同，即在 $R^o<0.6\%$ 时，腐殖型母质在相同演化阶段所形成天然气的 $\delta^{13}C_1$ 小于腐泥型母质形成天然气的 $\delta^{13}C_1$，而在 $R^o>0.6\%$ 时，腐殖型母质形成天然气的甲烷及同系物的 $\delta^{13}C_1$ 值大于腐泥型天然气对应组分的 $\delta^{13}C_1$。我国含油气区有机成因不同类型天然气的 $\delta^{13}C_1$ 值见表 11.2。

表 11.2 我国部分含油气区有机成因气 $\delta^{13}C_1$ 值分布表

（据徐永昌等，1994）

气体类型		盆地	地区	层位	$\delta^{13}C_1$（‰）
生物成因气	腐泥型	松辽[a]	阿拉新	K_x	−66.0～−61.6
	腐殖型	柴达木[b]	涩北	Q	−63.1
		辽河	东部凹陷（辽 12 井）	E_{s_1}	−60.7
		百色	田东	E_{3_b}	−68.8
生物-热催化过渡带气		辽河	黄金带、热河台、于木娄	Es_1～Es_3	−55.4～−50.2
		苏北	金湖、溱潼	E_f～E_d	−56.7～−48.7
热解气	油型气	渤海湾	辽河、黄骅、冀中、济阳等	E_s	−48.0～−36.0
		塔里木	柯克亚、沙雅	N，O，∈	−42.4～−36.0
	煤型气	鄂尔多斯	胜利井	Es_4，C-P	−33.2～−27.7
高温裂解气	油型气	四川	威远	Z_n	−32.0～31.2
	煤型气	卧龙河		C	−32.3～−28.0

a）黄福堂，1991；b）戴金星等，1989。

在对我国天然气碳同位素组成的研究（沈平等，1991）基础上，回归出我国煤型气与油型气 $\delta^{13}C_1$-R^o关系式

$$\delta^{13}C_1 = 21.72\lg R^o - 43.3$$

煤型气 $\delta^{13}C_1$-R^o关系研究有一段历程，1985 年根据当时的资料经回归获得的经验公式为

$$\delta^{13}C_1 = 8.6\lg R^o - 32.8$$

此公式所获结果与戴金星等（1989）的公式有较好吻合。近年基于辽河盆地过渡带气和松辽盆地高-过成熟期煤型气的资料，回归出煤型气的新的表达式（徐永昌等，1994）。

$$\delta^{13}C_1 = 40.49\lg R^o - 34.00$$

从新的关系式可明显看出 $\delta^{13}C_1$ 值随 R^o增大而增大的规律与过去的经验公式有差异，主要表现在回归线的斜率大，其结果是大约在 $R^o = 0.6\%$时，与油型气回归线相交，出现前文所述煤型气在 $R^o < 0.6\%$时 $\delta^{13}C_1$ 反较油型气为轻的现象。这一现象不仅在解释辽河、苏北等油气区的过渡带气有意义，而且对吐-哈盆地与低熟煤成油的伴生气可以有较合理的解释。在高-过成熟演化阶段，由于回归时实际资料偏少，有待进一步探索。

除甲烷同位素外，其同系物碳同位素研究也有重要意义，根据 $\delta^{13}C_1$ 到 $\delta^{13}C_4$ 的差值可以确定天然气可能源岩的热演化阶段。另外，随甲烷同系物碳数的增大其同位素值受同位素母质继承效应的影响更明显。

2）二氧化碳

二氧化碳是天然气中除烃类气体之外最常见的组分之一。一般情况下，有机成因 CO_2 的 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 比无机成因的轻，$\delta^{13}C_{CO_2} > -8‰$为无机成因，$\delta^{13}C_{CO_2} < -10‰$为有机成因。有机成因 CO_2 的碳同位素组成亦具随 R^o增大而变重趋势（戴金星等，1989）。

（2）氢同位素

天然气中的氢同位素组成受母质特征和热演化程度的影响，但受源岩沉积环境和水介质条件的影响更大。δD_{CH_4}值变化范围很大，特别是生物成因气，同一环境形成的母质，随演化程度增加所形成天然气的 δD 具增大趋势（图 11.4）。Schoell（1980）提出了天然气甲烷 δD（‰）与 R^o（%）的关系式

$$\delta D_{CH_4} = 35.5\lg R^o - 152$$

在热催化热裂解成因的天然气中，甲烷同系物的 δD 值随碳数增加而变重（表 11.5），即 $\delta D_{CH_4} < \delta D_{C_2H_6} < \delta D_{C_3H_8}$。

（3）天然气中硫同位素组成和氮同位素组成

天然气中硫同位素组成主要指 H_2S 中的硫同位素。硫同位素组成主要反映气源岩中硫酸盐的含量（Bloicomknn，1979）和天然气运移过程中所穿过的岩层硫酸盐丰度（Faure，1977），硫酸盐含量高的源岩所形成的 H_2S 富^{32}S，反之富^{34}S。因此，用 $\delta^{32}S$ 可以判断气源。

天然气中氮有三种来源：有机质分解、大气来源和无机来源。天然气中 $\delta^{15}N$ 变化范围较大，一般情况下，有机成因氮同位素组成偏轻而无机成因氮相对较重。由于研究程

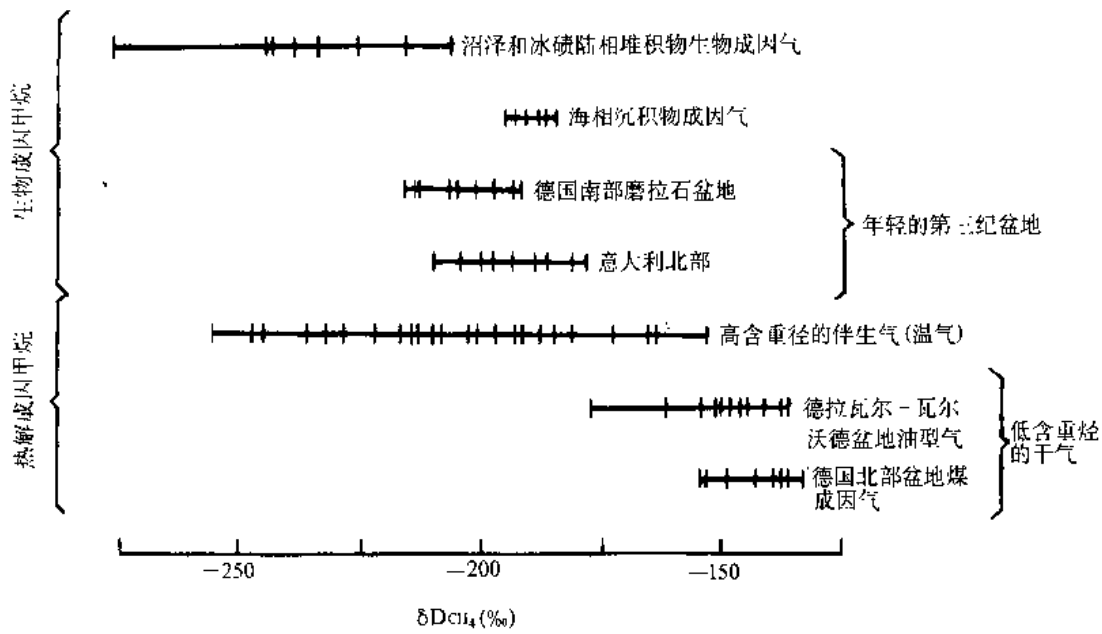


图 11.4　有机成因甲烷 δD 变化概况

（据 Schoell，1980）

度不高，仅为一个相对概念。

3. 稀有气体同位素

在天然气地质学中，稀有气体应用最普遍且研究程度较高的是氦和氩同位素。氦、氩同位素组成主要用来确定气体来源、源岩对比和气源追溯。

(1) 天然气氩同位素

研究表明，天然气中氩同位素比值均大于空气氩同位素比值，且具有明显的放射成因氩年代积累效应（徐永昌等，1979），在新生古储天然气中有一定的储层时代效应（刘文汇、徐永昌，1987）。因此，氩同位素组成是目前判识气源岩时代最有意义的指标。对我国 13 个含油气盆地天然气 $^{40}Ar/^{36}Ar$ 值进行了综合研究，结合地质背景，通过数学处理，回归出天然气 $^{40}Ar/^{36}Ar$ 值与源岩地质时代 T（Ma）的关系式（刘文汇、徐永昌，1993）。

$$T=544.5\lg\left(^{40}Ar/^{36}Ar\right)-1362 \qquad r=0.947,\ n=69$$

利用该关系式，能够估计源岩的年龄，追溯源岩。

(2) 天然气氦同位素

天然气中的氦有三种来源，即大气氦、壳源氦和幔源氦。据 Lupton（1983）等的研究，$^{3}He/^{4}He$ 值可以作为不同来源氦的重要证据，空气 $^{3}He/^{4}He$ 值（R_a）为 1.4×10^{-6}，幔源物质的 $^{3}He/^{4}He$ 值为 1.1×10^{-5}，而壳源物质由于放射性蜕变产生 ^{4}He 的加入而使 $^{3}He/^{4}He$ 值在 $n\times10^{-7}$～$n\times10^{-8}$ 范围变化，且具有一定的 ^{4}He 年代积累效应（徐永昌等，

1990)，即随着源岩时代变老，$^3He/^4He$ 值降低，对我国8个含油气区天然气$^3He/^4He$ 值综合研究，在壳源成因的天然气中，$^3He/^4He$ 值与源岩地质时代 T (Ma) 的回归关系式（刘文汇、徐永昌，1993）为

$$T=633.3\lg(^3He/^4He)-944 \qquad r=0.809,\ n=33$$

利用上式也可估算壳源天然气的源岩时代，但较氩的效果差。

第四节 非生物成因天然气

由于天然气在能源中所处地位的提高，对天然气成因问题的研究在实践中占有十分重要的位置。成因观点的不同，将直接导致油气勘探新方向、新技术和新方法的产生。中国对煤成气研究所取得的一系列理论成果和所获巨大经济效益表明：从天然气的多种成因观点出发，探索不同成因类型天然气的存在，不仅有重要的理论意义，而且有重大的实践意义。天然气的有机成因说（包括生物成因气、油型气、煤型气等），无疑是得到大多数地质学者和地球化学家的赞同，而天然气的非生物（无机）成因说则长期来未引起人们的重视。

早在100多年前，法国著名化学家，M. Berthelot(1866)，A. Biasson(1871)和S. Kloetz(1878)就提出了形成油气藏烃类的无机成因假说。俄国化学家D. I. Mendeleyev（1877～1897）更进一步地完善了这一假说。他提出了石油是从矿物形成的无机成因的见解。Robinson（1966）、Profiryev（1967）、Gold和Soter（1980，1982）、MacDonald（1983）、王先彬（1979，1982）等先后论述了天然气非生物成因的见解。近十多年来，从世界许多地区观察到大量非生物成因甲烷存在的诸多证据，人们对探索非生物成因天然气又产生了浓厚的兴趣。非生物成因说认为，地球深部存在大量的天然气，它超过目前地球上已知的天然气的资源量。对非生物成因天然气的研究，从科学上说无疑是能源科学基础研究中富有开拓性的重要领域。

尽管石油有机成因说已为大多数地质学家和地球化学家赞同，但最近数十年来，用生油层理论的观点去解释天然气的成因，出现了许多困难。关于天然气（甲烷、乙烷及其他烃类气体）生物（有机）成因的论据，则不如石油那样充分。众多的学者对沉积岩中有机物的微生物降解作用、热降解作用，石油的热变质作用和成煤作用过程中形成的天然气的工业气藏作了深人系统的研究。但对于岩浆作用和地球原始甲烷的研究则十分薄弱。近年来发现天然气能在比石油更深的深度形成，而在超深地层的高温条件下，石油是不稳定的。全世界在基岩中发现的油气藏达267个（均具有工业开采价值），有的在其附近并无生油气层或沉积岩存在。这些气体常伴有大量的氮气，并与深部断层伴存。用有机成因的观点去解释这些气藏的成因尚有种种困难。

非生物成因天然气的论述，自然与石油、天然气的有机（生物）成因理论相矛盾。后者认为地球内部所有的石油和天然气是有机成因的。根据这种观点，烃类燃料中的碳来源于大气中的CO_2，绿色植物经光合作用将CO_2固定下来，转化为含碳有机质。被埋藏在地下的有机质成为石油、天然气的物质来源。经过不同的生物和热演化阶段，则形成不同成因类型的石油和天然气。

对非生物成因天然气理论的论述，可归结为：烃类是太阳系的主要含碳分子。各行

星形成时，地球从原始太阳星云获得大量的这种原始烃类气体。地球在太阳系所独具的特征，使得这部分烃类有可能赋存在地球内部。地球深部的高压条件不仅有抑制烃类系列化合物热分解的作用，而且可以促进烃类的环化作用、聚合作用和凝析作用向着复杂烃类系列的演化。在地壳深部和上地幔，高压能使 CH_4 趋于稳定，而不是生成 CO_2。这些烃类同其他深部气体一起沿地壳薄弱带向上运移，在适合的成藏条件下，将形成具有经济价值的天然气藏。其资源量将大大超过地球上已知的天然气的总资源量。

一、非生物成因天然气理论的宇宙化学依据

星际有机分子的相继发现和对陨石中有机质的研究，不仅对探讨行星和恒星际空间有机质的来源与存在状态、生命前期的化学演化过程、生命的起源，以及太阳星云的凝聚过程有重要的意义，而且对于探索地球上非生物成因天然气有重要的启示。

星际分子一般泛指存在于星际空间的无机和有机分子。到 1979 年底，观察并经证实的星际分子有 50 多种，其中大部分是有机分子。

通常认为太阳系各天体大致是在相同的时间（4.55Ga）从太阳星云凝聚而形成的（王先彬，1982，1984）。这意味着各行星在形成时，从原始太阳星云中俘获的含碳分子应具有近于相同的形式。在行星演化历程中，由于各行星距太阳距离不同，密度各异，行星体的组成和内部构造不同，其含碳分子赋存的形式也随之而发生变化。对迄今所获行星大气化学成分的观察资料和陨石有机质的对比研究，可获得地球原始烃类赋存状态的重要信息。

1. 行星的挥发性组分

行星大气化学成分主要决定于行星的质量、表面温度及行星与太阳的距离等因素。对类地行星而言，由于距太阳较近，原始气体几乎被驱赶殆尽。地球和金星由于它们的质量所决定的气体逃逸速度和后期的脱气作用，现今的大气是次生大气。类木行星，它们的质量大，距太阳远，温度低，早期太阳风的驱赶作用不强烈，这些行星的大气仍保持其形成时俘获星云的原始气体。类地行星大气中 CH_4 等烃类气体的含量很低，随离太阳的距离增大，行星大气中 CH_4 等烃类气体的含量增大，至远日行星，大气中 CH_4 成为主要的成分之一。随行星离太阳距离增大，太阳系各行星大气中的含碳分子，由以 CO_2 占优势，渐变到以 CH_4 等烃类气体分子占优势。太阳系各行星形成时，从原始太阳星云中俘获的含碳分子应具有近于相同的形式，但在行星演化历程中，由于距太阳距离不同，行星密度、内部组成和构造的差异，其含碳分子赋存的形式也随之而发生变化。如果说类木行星和远日行星大气的含碳分子是以 CH_4 等烃类气体占优势，则地球等类地行星的含碳分子也应该以 CH_4 等烃类气体占优势。但由于行星本身的性质所决定，这部分烃类分子不是被保存在大气中，而可能是赋存在地球内部（王先彬，1990）。

2. 陨石中的有机质

自 1806 年在 Alais 碳质球粒陨石中发现有机质以来，对陨石有机质的研究已有很长的历史。由于陨石在陨落过程和陨落地球之后，可能受到地球有机物的污染，给确认陨

石有机质的来源带来了很大困难。20世纪70年代初，采用有机质谱法分析了新陨落的碳质球粒陨石之后，才证实了陨石中有机质的地外成因。至今已经在陨石中发现了60多种有机化合物，如脂肪烃、芳香烃、氨基酸、卟啉、类异戊二烯、烷烃、嘌呤、嘧啶等。这些有机化合物是非生物成因的、原始的前生命物质，而不是地球外生命的遗迹。

研究认为，这些有机化合物主要是在原始星云凝聚的晚期，在低温（360～400K），压力约为40～100Pa和富含挥发生成分的环境中形成的。合成的途径有三种（吴仁铭、王先彬，1985）：

(1) 在磁铁矿或含水硅酸盐的催化作用下，星云中的CO、H_2、NH_3与铁、钴、镍发生化学反应，生成氨基酸、烷烃等一系列有机化合物，随后被碳质球粒陨石俘获而保存下来。

(2) 星云气体中的CH_4、H_2O、H_2和NH_3在火花放电或紫外线照射下，生成氨基酸和其他有机物。

(3) 在太阳风和宇宙线作用下，俘获在宇宙尘表面的简单有机分子也可转变为比较复杂的有机物。

著名的Urey-Muller实验（1953年）证实，CH_4、H_2O和NH_3经火花放电可以合成氨基酸。从而表明，陨石中的有机质可能是在星云中通过火花放电合成的，即与生命无关，是非生物成因的。

通过费托（简称FTT，即Fisher-Tropsch Type）反应合成了$C_{20}H_{40}$的烃类。FTT反应合成的有机化合物与陨石中发现的各类有机化合物十分近似。FTT过程已被公认为陨石中有机质的来源。陨石中发现有机化合物这一事实表明，在地球形成之前已有有机物存在。地球形成时，这些与生命起源有关的有机物就混杂在地球内（吴仁铭、王先彬，1985），成为地球非生物成因烃类的重要来源。

太阳系各行星在大致相同的时间从原始太阳星云凝聚而成。如前所述，木星、土星、天王星和海王星的大气层中都富含甲烷。土星的卫星土卫六的大气层几乎全是甲烷。在彗星上也发现有甲烷和其他含碳物质。实际上彗星头几乎是由冰和碳质球粒陨石物质所构成的混合体。碳质球粒陨石是太阳系古老而原始的天体，地球很可能类似于碳质球粒陨石，以烃类的形式获得大量的碳。碳质球粒陨石含碳量很高，其中C_1含碳3%～5%，C_2含碳0.8%～2.6%，C_3含碳0.2%～1%。在地球的吸积阶段，地幔获得的物质中碳质球粒陨石物质可高达40%。因此，地球形成时，也应该有大量的碳（以有机化合物的形式）加入。碳质球粒陨石中的含碳化合物，包括正构烷烃、姥鲛烷、植烷等与某些在原油和干酪根中发现的有机化合物难以区别开。前者是非生物成因的，后者被认为是生物成因的。在地球形成及其进一步演化的历程中，这些"原始的"有机质会被破坏。在高温高压条件下，埋藏在地下的烃类会分解产生大量甲烷。这些气体若随火山喷发至地表，将会被氧化成为CO_2和水，若保存在较冷的区域，则可沿断层运移，并储集在渗透性较差的岩层下，形成非生物成因天然气矿床。但多数情况下，这些气体会与地球上部生物成因的烃类混合形成混合气藏。

研究太阳系各行星体物质组成特征和陨石中的有机物质，不仅使人类获得有关整个太阳系形成、演化的重要科学信息，而且对于人类深入认识自己所在的星球，解决地球上许多悬而未决的问题有着重要的意义，它将使人类从中得到启迪，非生物成因天然气

理论的提出即是如此。

二、甲烷的热力学稳定性

地壳内部岩浆作用的热力学研究表明，甲烷在地壳内部的稳定性不仅决定于温度和压力，而且取决于所处地质背景条件下获得氧的可能性，即所谓氧逸度。岩石中的氧几乎全部以硅酸盐和氧化物形式存在，游离氧的分压强近似为零，但在固体化合物中的氧可参与流体的化学反应。岩石和矿物中氧参与化学反应的有效性，以它的“氧逸度”来表示，高氧逸度值表征氧化条件，有利于形成 H_2O、CO_2 和 SO_2 等。低氧逸度值有利于形成还原型化合物，如 H_2S、H_2 和 CH_4 等。

French 计算了各种流体在与氧缓冲矿物组合平衡体系中的比例。石英-铁橄榄石-磁铁矿组合具有高的氧逸度值，相应于氧化条件。铁-方铁矿组合，则具有低氧逸度值。

图 11.5 表明，在铁-方铁矿缓冲平衡条件下氧逸度低。CH_4 在较低温度（≤800℃）的稳定性比 CO_2 和 H_2O 高。在高于 800℃时，开始破坏，当温度到 1 200℃以上时，几乎全部被氧化成为 CO_2 和 H_2O。图 11.5 还清楚地表明，在大陆地壳下面可能存在的温度和压力条件下，在铁-方铁矿的还原环境中，CH_4 比 CO_2 稳定。

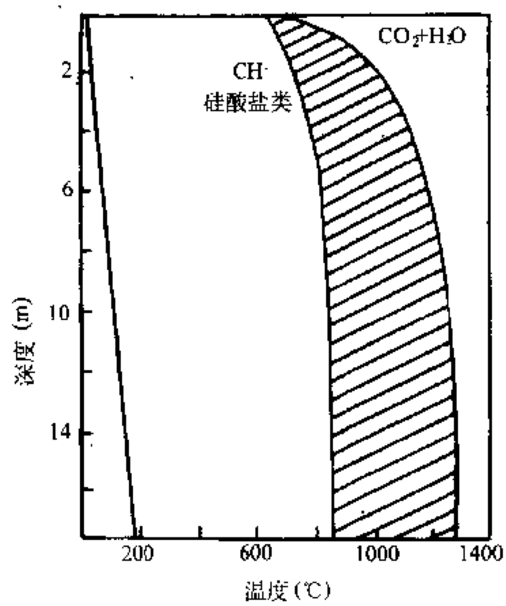


图 11.5 甲烷在铁-方铁矿缓冲平衡条件的稳定性
(MecDonald, 1983)

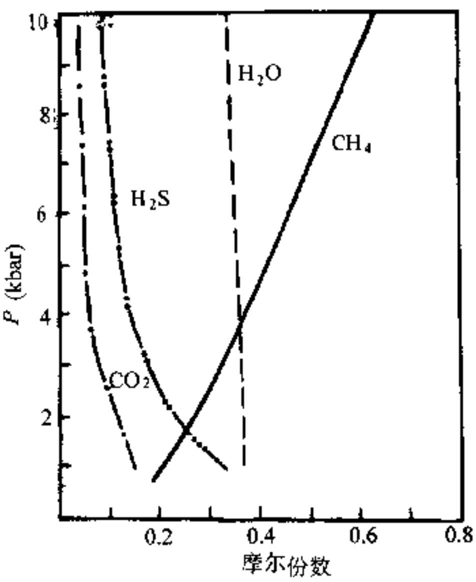


图 11.6 750℃时 QFM-2 体系中 C-S-O-H 流体组分
(MacDonald, 1983)

在石英-铁橄榄石-磁铁矿（QFM）体系中，温度低于 750℃，氧逸度值比铁-方铁矿体系高二个量级的条件下，C-S-H-O 体系的稳定性特征表明，即使在相对较氧化的条件下，在高压低温的环境中，CH_4 仍比 CO_2 稳定（图 11.6）。

宇宙化学研究表明，地球的原始组成物质相当于由 40％的碳质球粒陨石、45％的普通球粒陨石和 15％的铁陨石构成的混合物。形成地幔的星云凝聚物按其成分，类似于碳

质球粒陨石，富含挥发性物质。其中包括石油的石蜡型烃类化合物。甲烷在地幔中的稳定性是非生物成因天然气理论要阐明的重要论点之一。

费英伟等（Saxena and Fei 1987，1988a，b，c）通过对具有碳质球粒陨石组成的原始地幔的相平衡计算指出，Si-Mg-Fe-C-H-O 体系在各种压力和温度条件下，原始地幔流体中占优势的成分是甲烷（～90%），其次为氢气和 H_2O（<10%）。这一化学组成在一个很宽的温压范围内是很稳定的。未分异的地球的模式成分的相平衡组合包括橄榄石、辉石、石墨或金刚石和铁，原始地幔流体为甲烷。

以 CH_4 占优势的流体被俘获在增生地幔中，将连续影响继后的地幔岩石的成因史，直到最后全部逸失进入大气。

许多碱性岩包裹中含 CO_2 极少，甚至不含 CO_2，但气相中含 CH_4 达 70%～90%，甚至含 C_4 烃类化合物。南格陵兰的霞石正长岩中亦发现富含烃类的流体包裹体，除 CH_4 外尚有 C_2 到 C_5 的烃类化合物。碱性岩中烃类的存在，说明其包裹体形成时，氧逸度低。幔源岩气体 CH_4、CO 和 H_2 的含量都很高，并含有一些较重的烃类。橄榄岩中尖晶石的氧逸度测定表明，地幔中氧逸度低（0.25～1 个常用对数单位）时，CH_4、CO 和 H_2S 浓度高，H_2O，CO_2 和 SO_2 的含量极低。后三者是火山喷气的主要成分。

热力学计算和压力达 6.5MPa 及温度达 1 700℃条件下进行的实验表明，高压不仅有抑制烃类系列化合物热分解的作用，而且可以促进烃类的环化作用、聚合作用和凝析作用向着复杂烃类系列演变。计算表明，在地壳深处和上地幔，高压能使 CH_4 趋于稳定，而不是 CO_2。

三、地球原始甲烷

地球深部存在大量非生物成因天然气的理论是以烃类为太阳系的主要含碳分子这一观察结果为依据。研究地球的原始甲烷是非生物成因理论的重要方面。无疑这一研究领域取得的任何进展，必将为该理论提供有力的科学依据。

地球的脱气作用是一直进行着的全球过程，烃类气体从地球深部、下地壳或上地幔向上运移，可区分为两种途径。一种途径是地球深部的气体随岩浆一起运移，或经过侵入体附近的高温带，在较高的温度、较低的地静压力和高氧逸度的条件下，烃类气体被氧化、分解成为 CO_2 和 H_2O，其他强还原性的气体，如 H_2S 也将被氧化。花岗质岩浆有较高的氧逸度，烃类气体通过这类岩浆时，无疑会被氧分、分解。另一种脱气过程是"冷"脱气过程，即深部气体在向上运移过程中，不经过岩浆源区，特别是高氧逸度的酸性岩浆源区，同时壳内又无强烈的过热地层，则这些烃类气体不会被氧化分解。当遇到良好的沉积盖层或基岩裂隙时，可聚集起来形成天然气藏。

近年来，对地球原始甲烷的研究给予了广泛的注意。从切穿洋底的深断裂排出的烃类气体、H_2 和 He 是地幔连续脱气过程的直接证据。大洋地壳极薄，仅 5～8km，且为年轻的玄武岩层，缺乏沉积物。这就排除了烃类气体从沉积层运移而至的可能。在东太平洋海隆 21°N 处的高温热液流体（～350℃）中发现高度富集的氦（为周围海水的几倍），同时还含有大量的氢气和甲烷。H_2 为 $2\times10^{-6}cm^3/g$（STP），CH_4 为 $1.1\times10^{-5}cm^3/g$（STP）。在扣除周围海水中氦的含量之后，H_2 和 CH_4 对"过剩氦"的比值分别为，$H_2/He_{过剩}$

=700，$CH_4/He_{过剩}=9$。这些研究结果表明，CH_4 是来自地球深部的原始“非生物成因”甲烷。若按照这两种气体对 ^3He 的比值和海洋中脊 ^3He 的流量计算，在海洋中脊体系中，H_2 和 CH_4 的总流量的结果是十分可观的：H_2 为 $1.3\times10^9 m^3/a$，CH_4 为 $1.6\times10^8 m^3/a$。

Lilley 等（1972）在加拉帕戈斯扩张中心的热液流体中，同样地发现含有地球原始的 He、H_2 和 CH_4，而且这些组分同热液的硅含量相关。根据镁和硅估计，两处的热液流体化学组成基本是相同的。

作者在云南腾冲火山区高温温泉气中发现了大陆地热区存在地球原始气体 He、H_2 和 CH_4 的证据及其与火山活动、岩浆活动的相关性。

上述种种论述，均表明地球内部的确存在原始的、非生物成因的甲烷，而且它们的蕴藏量是相当可观的。这些重要的发现给了人们有力的暗示，即地球内部所含有的原始非生物成因天然气，可能是一个很有前途的、巨大的潜在资源。

四、地球深部气体的地球化学特征

地球的脱气作用是一直在进行着的全球性过程。甲烷等烃类气体自地球内部逸出的同时，还伴随有大量的其他气体组分，如氦、氢、氮、氖、氩、氪、氙及二氧化碳等。这些组分及其同位素组成特征是甲烷非生物成因的重要地球化学标志。

1. 天然气和地球原始甲烷的同位素组成特征

天然气及其他含碳物质中碳同位素的 $\delta^{13}C$ 值变化很大(图 11.7)。宇宙物质中的碳通

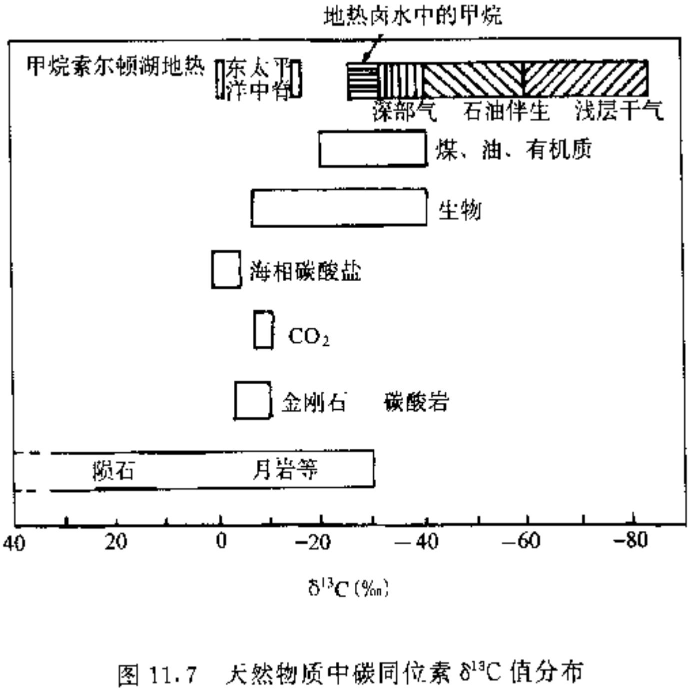


图 11.7　天然物质中碳同位素 $\delta^{13}C$ 值分布

(Hoefs，1992)

常比 PDB 标样更富 ^{13}C 同位素，即 $\delta^{13}C$ 值为正值。陨石、月岩等宇宙物质的 $\delta^{13}C$ 值变化十分巨大，从＞+40‰至−30‰。Orgueil (C_1) 陨石碳酸盐的 $\delta^{13}C$ 值为+70.2‰，Murchison

(C_1)陨石的富 Al_2O_3 单颗粒的酸解残留物的 $\delta^{13}C$ 值高达+3 000‰，金刚石是地球深源物质的代表，其产出的深度在 100km 至 400km，是存在于地幔中的地球原始碳，其 $\delta^{13}C$ 值为-6‰至-7‰。地球大气 $CO_2\delta^{13}C$ 值为-6‰至-10‰。海相碳酸盐是地球碳的主要储集处，比金刚石更富 ^{13}C，其 $\delta^{13}C$ 值为+0.56‰。

天然气中 CH_4 的 $\delta^{13}C$ 值变化范围很大，大约为-20‰～-80‰。自细菌分解有机物所产生的 CH_4，通常富轻碳同位素 ^{12}C，其 $\delta^{13}C$ 为-70‰～-80‰。根据 CH_4 的 $\delta^{13}C$ 值可将大然气划分为若干成因类型，即生物（细菌）成因气、油型气、煤型气和非生物（无机）成因气等。由于气体的活动性大，不同成因类型的天然气，可经过运移而发生混合。同时，甲烷等烃类气体在经受生物氧化作用和非生物氧化作用时，均会改变其同位素组成。使得 $\delta^{13}C$ 值的分布变得更为复杂。也就是说仅仅采用 $\delta^{13}C$ 值来判识天然气的成因类型有时会遇到麻烦。因此，有必要深入研究碳同位素的分馏机理。

温泉及地热卤水中的甲烷，其 $\delta^{13}C$ 值为-30‰～-15‰，这类甲烷也许部分是非生物成因的。但很可能受到近地表分散于沉积岩中轻甲烷的污染。

东太平洋海隆热液喷口观察到的甲烷较重，其 $\delta^{13}C$ 值在-15‰～-17.6‰范围。这种来自热液喷口的气体，迄今被认为是地球的原始组分。

最重的甲烷是 Salton 湖盆一口浅层热水井中的甲烷，其 $\delta^{13}C$ 值为-1‰～-2‰。此处富集 ^{13}C，被认为是生物氧化作用使残留甲烷具有重的同位素值。

中国腾冲火山区高温温泉气甲烷的 $\delta^{13}C$ 值为-16.6‰～-21.4‰（表 11.3）。

表 11.3 世界上某些非生物成因甲烷的碳同位素组成

（戴金星，1992）

地　　点	$\delta^{13}C_1$（‰，PDB）
中国云南省腾冲县硫磺塘澡塘河	-19.9～-29.3
中国四川省甘孜县拖坝热气泉	-23.8～-26.6
加拿大安大略省萨德伯里 N3640A 等 5 个气样	-25.0～-28.4
前苏联希比尼地块岩浆岩	-3.2
前苏联勘察加热水天然气	-21.4～-32.6
美国加利福尼亚州索尔顿湖区深部高温（T）#	-26
美国黄石公园	-10.4～-28.4
东太平洋中脊热液喷出口	-15～-17.6
新西兰提科植物雷地热区	-27.3～-29.5
新西兰布罗兰兹地热区	-25.6～-26.9

2. 稀有气体同位素

通常天然气中占优势的稀有气体是放射性成因的 ^4He 和 ^{40}Ar。氮在某些场合可能成为占优势的组分。天然气中氦的浓度变化范围极大，从若干百万分之几到 6.2%；放射性成因的 $^4He/^{40}Ar$ 值范围从 1.6 至 100 以上，大多数值集中在一个个对狭窄的范围（6～25）(Zartman et al.，1961；王先彬，1989)。天然气中非放射性成因的稀有气体通常认为是大气组分，而不是原生的。大气加入的机理包括渗透作用、溶解在地下水中和被俘获在沉积物中。

对地幔源物质中稀有气体及其同位素组成的研究表明，地球的脱气是不完全的。迄

今地球原始稀有气体组分，^{4}He、^{129}Xe 和^{20}Ne（可能被解释为同位素分馏效应）仍不断地从地球内部脱气。在某些处于特殊地质构造的背景的天然气中，^{3}He、^{129}Xe 和^{20}Ne 的过剩，可作为非生物成因甲烷来源于地幔的表征。

（1）氦同位素

从大陆地壳各种类型岩石中观察到的氦主要是放射性元素铀和钍蜕变的产物。地球深处氦的同位素比值很高，^{3}He/^{4}He 可达 5×10^{-5}。大多数地球物质中氦的同位素组成实际上是地球原始氦和放射性成因氦的混合物。图 11.8 是各类岩石和天然气中^{3}He/^{4}He 比

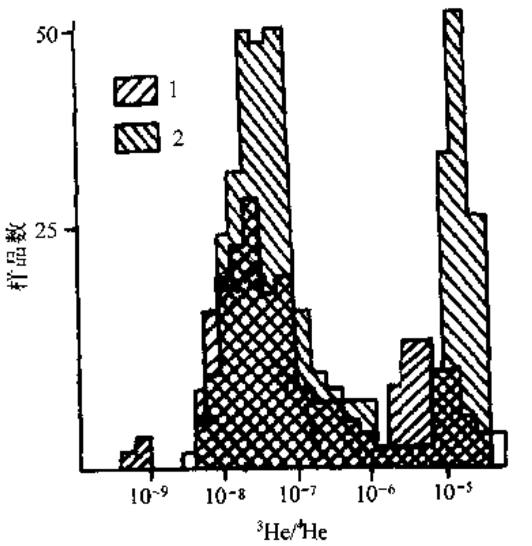


图 11.8 岩石和天然气中^{3}He/^{4}He 分布
(Polyak et al., 1975)
1 岩石；2 天然气

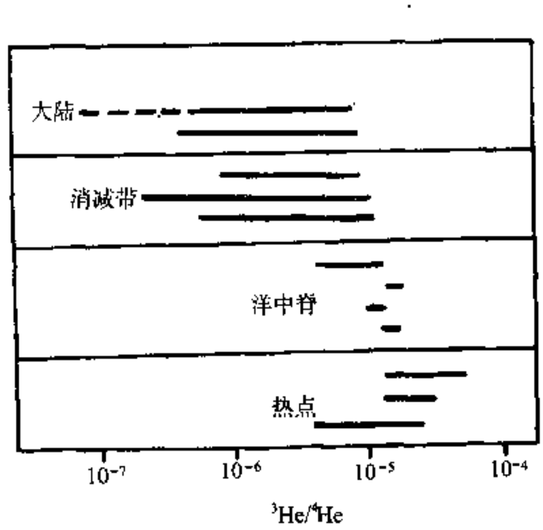


图 11.9 不同地质构造背景的^{3}He/^{4}He
（王先彬，1989）

值的分布情况。图 11.9 反映了不同地质构造背景^{3}He/^{4}He 比值的变化情况。

天然气中的^{3}He/^{4}He 比值可提供有关气体成因的重要资料。大多数天然气中的^{3}He/^{4}He 比值较低（$10^{-7}\sim10^{-8}$）。低的比值通常被认为是区域内缺乏岩浆和构造活动，地球深部^{3}He 的脱气作用弱。其氦的积累主要来自沉积岩中放射性元素蜕变生产的^{4}He 在整个地质历史时间内不断积累的结果。中国天然气藏中已知的氦同位素比值变化范围极大，^{3}He/^{4}He 比值从 9×10^{-7}至 7.21×10^{-6}，反映了这些天然气藏的氦的来源和地质构造背景特征，在某种程度上也反映了烃类气体的来源和所代表的成因特征。在研究天然气的成因类型时，人们最感兴趣的是天然气的^{3}He/^{4}He 比值是否高于大气值（1.4×10^{-6}）。也就是说，是否这些气藏中含有来自地幔的氦组分，以使作为判识非生物成因天然气的一项重要地球化学指标。

对大洋中脊热液体和温泉气中 CH_4、H_2 和 He 的研究表明，这些地球原始气体组分正不断地从地球内部逸出，其同位素组成特征和相关性，已成为非生物成因天然气理论的重要地球化学判据。但必须指出的是，天然气藏经历了复杂的演化历程，高的^{3}He/^{4}He 比值或许仅能反映来自幔源的氦的加入，而不反映烃类气体来自地幔，是非生物成因的。同

样对于低$^{3}He/^{4}He$比值的天然气藏，也并不意味着氦主要是来自地壳内放射性成因^{4}He的加入，烃类气体也必然是来自沉积有机物，是有机（生物）成因的。

总而言之，$^{3}He/^{4}He$比值是用以判识天然气成因类型的重要地球化学指标，高的、幔源氦的$^{3}He/^{4}He$比值是判识非生物成因天然气可采用的一项重要地球化学指标，但不是唯一的。

（2）氩同位素

地幔的$^{40}Ar/^{36}Ar$比值在地球脱气模式中是一个关键的参数。地幔组分中具有高的$^{40}Ar/^{36}Ar$，相当于地幔经受了强烈的脱气。^{40}Ar是^{40}K蜕变的产物，在上地幔中相对于K，优先丢失的是^{36}Ar，因此上地幔具有高的$^{40}Ar/^{36}Ar$，这一比值可以高达10^4（王先彬，1989）。

在地球上，可以观察到^{4}He和^{40}Ar的物质几乎全是放射性成因的。在任何储集处，它们的比值均受铀、钍和钾的相对丰度，地质时代和它们富集时间的控制。在某些重要的储集处，比如地幔、天然气藏，这一比值有十分重要的地球化学意义。

根据不同的脱气模式，可获得不同地幔的$^{4}He/^{40}Ar$比值。如果地幔是在一个短的时期（<1 000Ma）内迅速脱气，则它仅仅保存近代放射性成因产物，将具有相对高的比值，$^{4}He/^{40}Ar \cong 5 \sim 6$。若脱气是缓慢进行的，则可能得到较低的比值，$^{4}He/^{40}Ar \cong 2$。因此$^{4}He/^{40}Ar$比值可作为天然物质中气体来源的一种判据（王先彬，1989）。

对不同类型天然气的$^{4}He/^{40}Ar$比值已作了极为广泛的研究（Zartman et al.，1961；徐永昌等，1979），图11.10为中国60个天然气井的$^{4}He/^{40}Ar$-$^{40}Ar/^{36}Ar$关系图。绝大多样

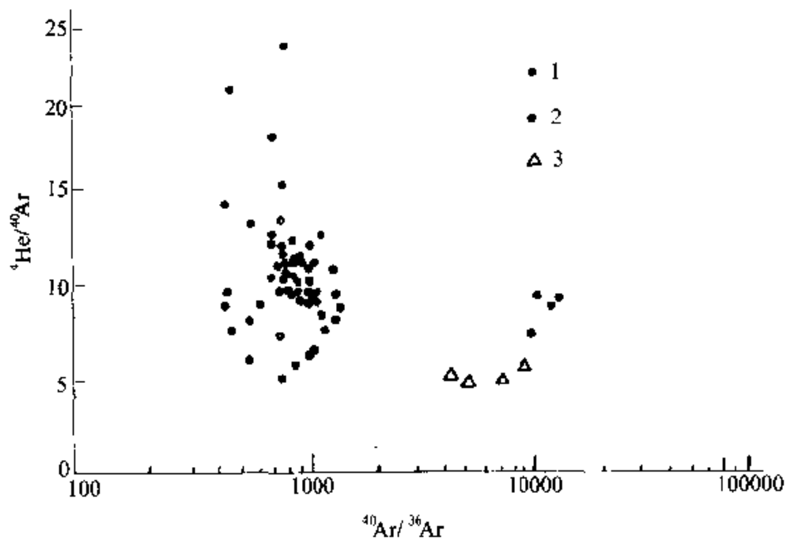


图11.10 天然气的$^{4}He/^{40}Ar$-$^{40}Ar/^{36}Ar$关系图

1 天然气；2 大洋玄武岩；3 威远震旦纪天然气

品的$^{4}He/^{40}Ar$比值变化于8～25之间。这种变化的原因可归结为：(1) 不同气源岩中铀、钍和钾的含量以及岩石年龄的差异；(2) 氦、氩从矿物晶格中脱出的脱气率不同；(3) 气体在储集层中迁移富集的途径及有效富集程度不同；(4) 气体的来源不同。

天然气中放射性成因的^4He和^{40}Ar是多种来源气体混合的产物，即沉积层本身和基岩中放射性蜕变的产物以及来自地球深部的组分。

威远震旦系天然气具有高的$^{40}Ar/^{36}Ar$比值（4 440～9 255）和低的$^4He/^{40}Ar$（图11.10），显示了与其他天然气不相同的特征，更反映了来自地球深部的特征。

3. 地球原始^{129}Xe、^3He和CH_4、H_2

地球氙的同位素组成较为复杂。特别有意义的是同位素^{129}Xe。根据与地外物质的对比，在某些地球样品中^{129}Xe过剩。这种过剩的^{129}Xe被认为是自然界现在已经灭绝的放射性同位素^{129}I（半衰期1.7Ga）的蜕变产物。这意味着地球物质的凝聚作用发生在太阳系历史的早期，在^{129}I灭绝之前。在某些天然气样品中发现的^{129}Xe过剩，它明确地代表了地球原始^{129}I蜕变产物。因此，在许多地幔样品中发现的过剩^{129}Xe，如同过剩^3He一样，无疑是地球原始气体的一个标记物。同样^{129}Xe过剩可作为来自深部的、非生物成因天然气的一个重要地球化学指示剂。美国新墨西哥州哈丁县CO_2气井的^{129}Xe相对于大气过剩值达8%，$R/R_a=3$，$^{40}Ar/^{36}Ar=7\ 000$，同时含有过剩的^{20}Ne和^{21}Ne（Bulter et al.，1963；Phinney et al.，1978；Smith and Reynolds，1981）。如前所述，在大洋中脊热液流体中发现了原始的^3He，CH_4和H_2，是地球原始气体的重要证据。该处甲烷的$\delta^{13}C$为$-15\sim-17.6$‰。$CH_4/^3He$值是表征甲烷成因的另一个重要参数。低的$CH_4/^3He$和$H_2/^3He$比值可作为表征地幔甲烷和H_2的特征值。地幔的典型的$CH_4/^3He$比值为5×10^6。在大多大陆地热体系中，由于热成因CH_4的加入，$CH_4/^3He$比值要比该值高达100～1 000倍。中国腾冲火山区温泉气中甲烷的$\delta^{13}C$值为$-16.6\sim-21.44$‰，R/R_a为2.29至5.13，$H_2/^3He$和$CH_4/^3He$为

$$H_2/^3He=0.11\times10^6\sim10.6\times10^6$$

$$CH_4/^3He=1.5\times10^7\sim2.4\times10^7$$

显示了地球原始气体的地球化学特征。

4. 天然气中的N_2

氮气是天然气中最常见的气体组分之一，含量一般小于10%。某些天然气藏中N_2是占优势的气体组分，N_2含量可高达50%以上。温泉气体中N_2也是占优势的气体组分。

天然气的N_2有多种来源：

(1) 大气成因的N_2　N_2是大气的主要成分。大气N_2、Ar等气体随大气降水或溶解在地表水中，经地下水循环作用带入地下，成为天然气的气体组分。N_2和Ar在空气中的比值为$N_2/Ar=84$，溶解于水中（0℃），N_2/Ar比值为38。通过各种途径进入天然气的大气N_2与Ar的比值，通常在38～84之间。

(2) 有机成因的N_2　沉积岩中的分散有机氮化合物或石油氮化物经细菌的生物化学作用或热变质作用，分解产生N_2。

(3) 岩浆岩、变质岩释放的N_2　火山作用过程中常伴随大量N_2的释放。其N_2来源一是来自地球深部，另一则是地壳岩石受热分解释放的N_2。

(4) 来自地球深部、地幔脱气释放出的N_2　地幔中含有相当于整个地球大气的氮。上地幔岩石中含氮达$2\times10^{-6}\sim5\times10^{-6}$，铁陨石中含氮高达10万分之几到万分之几。类似

于铁陨石，地球的大量氮可能贮藏在地核的金属相中，以稳定化合物形式存在。无疑上地幔的脱气作用是氮气的一个重要来源。

五、甲烷同系物碳同位素组成与排序

甲烷及其同系物碳同位素组成是判识天然气成因特征的重要指标。

甲烷碳同位素组成 $\delta^{13}C_1$ 值变化范围极大，有机成因甲烷 $\delta^{13}C_1$，值可轻达 $\delta^{13}C_1=-105‰$，重至 $-10‰$（煤层甲烷）。我国的生物气甲烷 $\delta^{13}C_1$ 为 $-91.2‰$，煤层甲烷 $\delta^{13}C_1$ 值有 $-13.3‰$的。

有机成因甲烷同系物的 $\delta^{13}C$ 值随碳素增加，$\delta^{13}C$ 值变大（表 11.4）即：

表 11.4　国内外天然气 $\delta^{13}C_1<\delta^{13}C_2<\delta^{13}C_3<\delta^{13}C_4$

（戴金星，1993）

国家	盆地或油气田	井　号	层　位	(‰，PDB)			
				$\delta^{13}C_1$	$\delta^{13}C_2$	$\delta^{13}C_3$	$\delta^{13}C_4$
中国	松辽	金 6	K_1g	−52.50	−41.53	−34.01	−32.52
		升 81	K_1g	−35.34	−32.45	−31.91	−29.59
		红 201	K_1Y^{2+3}	−50.64	−36.05	−29.51	−29.43
	渤海湾	双 32-22	Es^1	−38.63	−27.26	−25.95	−25.48
		岐 414	Es^1	−49.26	−29.57	−27.66	−27.01
		苏 402	O	−37.73	−25.87	−24.09	−23.92
		文 23	Es^4	−27.80	−24.31	−24.11	−23.90
		沾 11	O	−45.54	−34.67	−29.61	−27.07
	鄂尔多斯	任 11	P_1x	−33.37	−25.95	−25.08	−24.39
		塞 18	T_3Y^6	−46.73	−37.70	−33.35	−32.86
		洲 1	O	−32.17	−25.20	−23.87	−23.12
		林 2	O	−35.55	−25.57	−25.03	
	四川	角 2	J_1t^1	−46.26	−32.81	−30.00	−29.82
		中 31	T_3x^2	−36.44	−25.61	−24.01	−23.64
		成 4	T_1j	−34.24	−29.02	−27.09	−25.95
	柴达木	跃 11-6	E_3^1	−42.04	−28.69	−26.31	−26.21
		南 5	$N_1-E_3^2$	−38.57	−25.60	−24.06	−23.86
	吐-哈	陵 4	J_2s	−48.90	−34.04	−26.67	−26.55
	准噶尔	独 68	N_2	−40.38	−27.45	−22.66	−20.99
		火南 1	P_2p	−47.6	−41.1	−35.0	−32.7
		八区 J-55	T	−45.15	−32.77	−32.02	−30.66
	塔里木	依 590	J	−31.08	−23.50	−22.14	−22.10
		沙参 2	O	−39.8	−31.0	−29.2	
	苏北	真 98	Ed	−44.16	−28.37	−27.34	−27.30
		东 60	Er^2	−50.00	−42.97	−29.06	−28.91
	三水	六排二	$E_{1-2}b^3$	−45.42	−34.50	−28.60	−28.54
		水深 44	$E_{1-2}b^3$	−46.79	−33.10	−28.26	−28.00
	大陆架	Ya13-1 2	E	−35.60	−25.14	−24.23	−24.13
		P3	R	−36.08	−27.44	−27.27	−27.26
		JZ20-2-60	Hz	−35.95	−26.41	−25.21	−22.82
加拿大	阿尔伯达	Bindloss 气田	K	−64.7	−37.0	−30.5	−29.2
		Provost 气田	K	−60.3	−33.3	−29.8	−29.6
前苏联	楚狄尔斯克油田	131	C_2	−42.6	−32.2	−29.7	−26.5
	诺绍夫斯克油田	8	C_1^3	−49.4	−39.7	−32.6	−29.3
	阿雅日斯克油田	57	C_1^3	−39.1	−38.9	−35.6	−31.4
	图勒文斯克油田	55	D_1	−57.2	−43.0	−33.9	−31.5

$$\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3 < \delta^{13}C_4$$

这个规律对原生型的煤成气和油型气都适用。在我国的鄂尔多斯盆地、准噶尔盆地、塔里木盆地、柴达木盆地、四川盆地、渤海湾盆地、松辽盆地、苏北盆地、三水盆地、琼东南盆地、东海盆地和珠江口盆地，以及国外许多盆地均普遍存在这个规律（表 11.4）。但是，有时一些天然气这个规律受到破坏，出现局部倒转或逆转。概括地说导致碳同位素倒转主要原因有：①有机烷烃气和无机烷烃气的混合；②煤成气和油型气的混合；③同型不同源气的混合或同源不同期气的混合；④烷烃气某或某些组分被细菌氧化。

相同或相近成熟度源岩形成的煤成气的甲烷及其同系物的 $\delta^{13}C$ 值比油型气的对应组分的 $\delta^{13}C$ 值重

这个规律可由下式表示：

油型气　$\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3 < \delta^{13}C_4$

　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　相同或相近成熟度

煤成气　$\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3 < \delta^{13}C_4$

表 11.5 明显表示了这种特征。由表 11.5 可见：这个规律既对同一盆地相同或相近成熟度源岩形成的煤成气和油型气都适用，例如：鄂尔多斯盆地华 11-32 井与色 1 井 R^o 在 1.04%左右源岩形成的煤成气甲烷及其同系物的 $\delta^{13}C$ 值，比油型气的对应组分的 $\delta^{13}C$ 值重约 8‰～14‰。同时也适用于构造性质不同的盆地，例如：琼东南盆地（陆缘活动型）崖 13-1-2 号井和鄂尔多斯盆地（克拉通边缘型）阳 8 号井，R^o 在 1.08%～1.10%左右源岩形成的油型气甲烷及其同系物的 $\delta^{13}C$ 值，比煤成气的对应组分的 $\delta^{13}C$ 值轻 7‰～12‰左右。

表 11.5　相同或相近成熟度源岩形成的煤成气和油型气的甲烷及其同系物对应组分 $\delta^{13}C$ 值对比

（戴金星，1993）

盆地	井号	层位	气的类型	R^o（%）	（‰，PDB）			
					$\delta^{13}C_1$	$\delta^{13}C_2$	$\delta^{13}C_3$	$\delta^{13}C_4$
鄂尔多斯	华 11-32	延 9	油型气	平均 1.038	−46.4	−35.9	−32.3	−31.2
	色 1		煤型气	1.04	−32.0	−25.6	−24.2	−23.1
鄂尔多斯	阳 8	长 2-8	油型气	1.08～1.10	−47.4	−37.2	−33.1	−31.7
琼东南	崖 131-1-2	陵二	煤型气	1.09～1.10	−35.6	−25.1	−24.2	−24.1
四川	角 2	大一	油型气	平均 1.045	−46.3	−32.7	−30.0	−29.8
渤海湾	苏 401	奥陶系	煤型气	1.05±	−36.5	−25.6	−23.7	
鄂尔多斯	牛 1	奥陶系	油型气	1.90±	−36.7	−29.3	−27.3	
准噶尔	彩参 1	C_2b	煤型气	1.90±	−29.9	−22.8		

甲烷及其同系物中某些组分被细菌氧化致使该剩余组分的碳同位素变重。

甲烷及其同系物由于细菌氧化作用，可发生氧化或降解，由于菌种不同故引起被氧化降解组分也不同，存在甲烷氧化菌，天然气中甲烷就优先被降解消耗，致使剩余甲烷的 $\delta^{13}C$ 值变重。

细菌可将甲烷及其同系物氧化为二氧化碳。在甲烷及其同系物的分子中，由于轻的碳同位素（^{12}C）组成的分子（$^{12}CH_4$、$^{12}C_2H_6$、$^{12}C_2{}^{13}CH_8$ 以及 $^{12}C_3{}^{13}CH_{10}$）中碳的键能比由重

的碳同位素（^{13}C）组成的分子（$^{13}CH_4$、$^{13}C_2H_6$、$^{13}C_3H_8$、$^{13}C_4H_{10}$）中的碳键能小，故细菌先氧化，或者说易氧化轻的碳同位素组成的甲烷及其同系物的分子，从而使剩余的甲烷及其同系物中的重碳同位素组成的分子相对增多，故导致剩余甲烷及其同系物的碳同位素变重。这种作用（即可发生在气层气中，也可出现在伴生气中）结果，改变了甲烷及其同系物原始碳同位素组成，在自然界中不乏其例。

重烃气某组分被细菌氧化，使该剩余部分组合 $\delta^{13}C$ 变重。在细菌氧化重烃气作用中，乙烷氧化菌降解乙烷的作用出现概率较低，而丙烷氧化菌降解丙烷的出现概率较高，我国天然气发现有这种现象（表 11.6）。渤海湾盆地大港油田 5-73 号井，天然气中 CH_4 为 92.61%，C_2H_6 为 3.86%，C_3H_8 为 1.08%，C_4H_{10} 为 1.12%。按一般规律，烷烃气随分子中碳数增大顺序，其含量是依次递减的，但 5-73 号井则出现 C_4H_{10} 含量比 C_3H_8 的多，如果结合该井 $\delta^{13}C_{1-4}$ 分析成果（表 11.6），发现 $\delta^{13}C_3$ 值为 −22.13‰，比 $\delta^{13}C_4$ 值为 −24.30‰还重，不具有机成因烷烃气 $\delta^{13}C_1<\delta^{13}C_2<\delta^{13}C_3<\delta^{13}C_4$ 规律，此两种现象有机地结合在一起，反映了该井 C_3H_8 具有被细菌氧化的特征。

表 11.6　我国一些烷烃气被细菌氧化的某一组分 $\delta^{13}C$ 值变重

（戴金星，1993）

油气田		大港	华北	古牧地	克拉玛依	安塞	兴隆台
井　号		5-73	京 320	牧 3	四区 146	塞 18	兴 213
井深(m)		1824～1826.5	1580～1614.2	528.6～532	310～725.8		2196～2236
层位		N_g	E_{s_4}	J_7	$K-C_1$	长$_6$	E_{s_4}
气的主要组分(%)	N_2	0.13	0.77	5.64	1.87	8.79	3.71
	CO_2	1.20	0.60	0.71	0	0.19	0.76
	CH_4	92.61	95.42	90.10	95.19	33.82	73.92
	C_2H_6	3.86	2.62	0.49	1.15	13.07	5.96
	C_3H_8	1.08	0.36	0.78	0.70	27.65	5.20
	C_4H_{10}	1.12	0.23	1.43	0.74	14.35	6.21
PDB (‰)	$\delta^{13}C_1$	−42.83	−44.41	−44.32	−40.76	−46.95	−35.36
	$\delta^{13}C_2$	−26.36	−27.19	−26.52	−25.96	−38.43	−25.45
	$\delta^{13}C_3$	−22.13	−11.76	−21.97	−26.03	−35.72	−24.41
	$\delta^{13}C_4$	−24.30	−24.63	−24.21	−28.42	−35.12	−24.84

对于非生物成因天然气，不仅甲烷碳同位素 $\delta^{13}C_1$ 值显示了富^{13}C 的特征，$\delta^{13}C_1$ 值较生物成因甲烷重（$\delta^{13}C_1>-25$‰），甲烷同系物 $\delta^{13}C$ 值，排序与生物成因气相反，前者称为正序，后者则称为反序，即：

$$\delta^{13}C_1>\delta^{13}C_2>\delta^{13}C_3\cdots\cdots$$

图 11.11 中前二者为辛烷和油页岩裂解产生的甲烷同系物，显示了生物成因天然气碳同位素 $\delta^{13}C$ 值“正序排列”的特征。而后三者为甲烷聚合，Murchison 碳质陨石和岩浆岩流体包体则显示了“反序排列”特征。

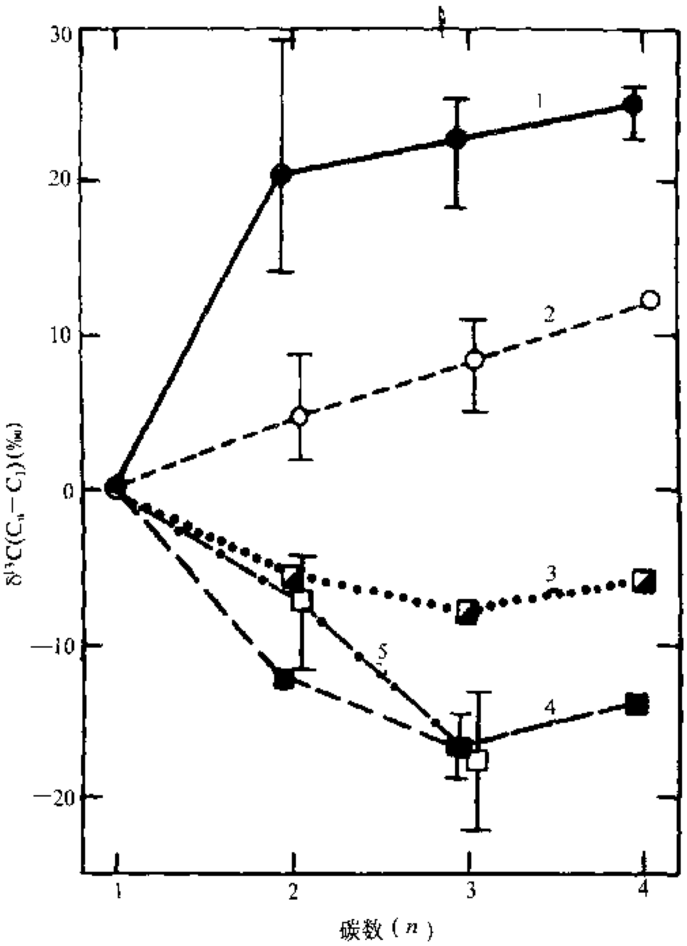


图 11.11　甲烷同系物碳同位素 $\delta^{13}C$ 分布

1 热解气；2 油页岩热解气；3 Murchson 陨石；

4 热合成甲烷；5 火成岩流体包裹体

第五节　稀有气体同位素地球化学

稀有气体同位素地球化学是气体地球化学研究领域发展较快、成果较多的一个重要分枝。随着现代质谱同位素分析技术的采用，科学家们更关心的是稀有气体的同位素组成变化而不是稀有气体的元素行为。在自然界，我们可以区分出三个主要产生稀有气体的天然核过程。这些过程各自形成特殊的元素和同位素组成：1. 元素形成阶段的核聚变反应产生太阳系原始稀有气体组分；2. 放射性蜕变和由这些过程诱发的核反应产生放射性成因稀有气体组分；3. 宇宙射线同物质的相互作用产生散裂成因稀有气体组分。在各类天然物质中由于稀有气体的化学稳定性，原始稀有气体常常从固相中大量地丢失。因而在各类天然物质中，由核过程引起的同位素组成变化极其灵敏。核过程和各种物理过程常常改变它们的同位素组成。稀有气体在自然界的行为显示了若干重要的特点：

1. 同稀有气体的宇宙丰度相比较，各种天然物质中原始稀有气体的丰度极低，各种核过程和物理过程产生的各种效应十分突出，从而使得我们有可能鉴别其它成因类型的

稀有气体。

2. 在多数场合，根据稀有气体的元素和同位素组成特征，我们可以讨论有关的物理过程，而不涉及极为复杂的天然化学过程，这样可使得提出的各种理论模式更接近于真实情况。

3. 稀有气体的高度挥发性，有助于探索挥发性元素的脱气历史、各种天然物体的热历史以及与稀有气体有关的种种热力学过程。

利用稀有气体同位素探索种种地球化学过程和地球演化历史具有重要的理论意义和广泛的用途，涉及地球化学的诸多领域。自然界稀有气体同位素的首次应用是用氦法测定地质年龄。继而又发展了钾-氩法及其它稀有气体同位素计时法。地幔中原始稀有气体和放射性成因稀有气体特征的研究是当前地球化学研究领域十分引人注目的课题。它们对于研究地球的形成、热演化史、构造演化史和化学演化史有深远的意义，并有助于阐明地球的脱气和大气圈的形成演化问题。

地球强烈的地质活动至今仍此起彼伏，地壳岩石中的放射性成因稀有气体仅仅反映了地壳岩石的形成、演化历史。地质活动改变了地球的原始面貌，仅在地球深部尚保存了某些原始稀有气体的踪迹。地球大气是宇宙射线同地球物质作用产生宇宙成因稀有气体的严重障碍，宇宙成因稀有气体在绝大多数地球样品中含量甚微，无研究价值。研究地球稀有气体所涉及的对象主要是放射性成因的稀有气体和原始稀有气体。但某些特殊地球样品中宇宙成因稀有气体的发现，为我们探索地球过程提供了新思路。

一、自然界稀有气体同位素

稀有气体属于化学元素周期表中的零族元素。由本身原子的电子排列结构决定了它们的化学性质不活泼，它们难以同其它物质形成化合物。但这并不意味着它们完全不与其它任何物质发生相互作用，特别是重稀有气体在范德瓦耳斯力的作用下可形成一定的化合物，不过这种作用要比普通化学作用微弱得多。

稀有气体是强烈挥发性的气体，无色、无味、无臭，可部分地溶于水中，其溶解度随分子量的增大而增高。在极低的温度下可发生液化和固化。

除氢以外，氦是宇宙中最丰富的元素，在大气中的浓度为 5.24×10^{-6}。目前已知的氦同位素有六种，其中 ^{3}He、^{4}He 是稳定同位素。

氖在空气中的浓度为 1.54×10^{-5}，通常可以从分馏液态空气获得。已知有七种不稳定的同位素。天然氖是三种稳定同位素的混合物 (^{20}Ne、^{21}Ne、^{22}Ne)。氖是惰性的，但在质谱计中可以形成 Ne_2^+、$(NeAr)^+$、$(NeH)^+$ 和 $(HeNe)^+$ 等离子。氖可以形成一种不稳定的水合物。

氩在空气中的浓度达 0.934%，可以形成水合物，在 0℃的分解压强为 105atm。在质谱计中可以观察到的离子-分子峰有 $(ArKr)^+$、$(ArXe)^+$ 和（$(NeAr)^+$。氩还可以同β-对苯酚形成笼形化合物。这种化合物是稳定的，可以保存相当长的时间，其分子内部与氩的结合不是靠化学键而是靠范德瓦耳斯力的作用。氩有三种稳定同位素（^{36}Ar、^{38}Ar 和 ^{40}Ar）和九种放射性同位素。

氪在空气中的浓度为 1×10^{-6}。氪可以形成某些化合作。KrF_2 为一种固体化合物，在

干冰温度以下是稳定的。质谱计中形成的离子-分子有 $(ArKr)^+$、$(KrH)^-$和 $(KrXe)^+$等。目前已用人工方法制成了氪和对苯二酚形成的笼形化合物。氪有六种稳定同位素和十八种不稳定同位素。

氙在空气中的含量极低，大约仅有 5.0×10^{-8}。氙可以形成各种化合物：氙的水合物、含氧化合物（如 $XeOF_2$、$KXeO_3F$、$Na_4XeO_6\cdot8H_2O$），氙的氟化合物、二氟化物、四氟化物、六氟化物和 $XePtF_6$、$XeRnF_6$、$FXeN(SO_2F)_2$。氙有九种稳定同位素和 23 种不稳定的同位素。

氡是已知最重的气体，有 27 种同位素，全是放射性的。^{222}Rn 是 ^{226}Ra 蜕变的产物，又称为镭射气。^{220}Rn 是钍蜕变产物，又称为钍射气。虽然氡的化学性质不活泼，但其地球化学特性十分活跃。氡的放射性特性在地球化学、地震预报等领域得到广泛的应用。

稀有气体的物理化学特性汇集在表 11.7 中。

表 11.7　稀有气体的物理和化学性质

性　质	单　位	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
原子序数	—	2	10	18	36	54	86
原 子 量	amu	4.0026	20.179	39.94	83.80	131.30	—
三 相 点	K	—	24.6	83.8	116.0	161.3	202
正常沸点	K	4.2	27.1	87.3	119.8	165.0	211
临 界 点	K	5.3	41.5	151.9	209.4	289.7	378
三相点压强	Torr1)	—	324	516	548	612	500
在三相点的熔化热	J/mol	—	335	1176	1637	2298	—
在正常沸点的蒸发热	J/mol	80	1733	6523	9035	12644	—
范德瓦斯常数	l	0.0237	0.01709	0.03219	0.3978	0.05105	—
原子半径（晶体）	10^{-8}cm	1.8	1.6	1.9	2.0	2.2	—
原子半径（一价）	10^{-8}cm	0.93	1.12	1.58	1.69	1.90	—
电 离 能	eV	24.28	21.56	15.76	14.00	12.13	10.75

1) 1Torr＝133.322Pa

二、自然界稀有气体的成因

稀有气体具有两个重要的特征。第一是化学性质不活泼，通称“惰性气体”，但并不意味着它们完全不同任何物质发生作用。由于稀有气体是惰性的，它们容易从固体中大量散失。核过程引起的同位素组成变化要比周期表中它们相邻的自然界较丰富的元素的同位素组成变化更灵敏。即使在稀有气体未散失的情况下，核过程和物理过程也常常改变了它们的同位素组成。第二是“稀少”，因此又被称为“稀有气体”。但就整个太阳系，乃至整个宇宙而言，它们并不是真正稀少的。类地行星（包括陨石）的固体结构特征难以保存稀有气体，以至在地球、月球、陨石和其它易受外界物理化学条件影响的固相物质中稀有气体常常达到绝迹的程度。这样的“特性”使得稀有气体可以作为非常有用的示踪元素。稀有气体自然本底低，可以比较容易地探测样品中稀有气体的微量组分和同

位素组成。特别是天然核过程引起的样品稀有气体及其同位素组成变化比其它元素突出得多。

最后，我们应注意到，氡虽然在化学上是一种惰性气体，但在地球化学过程中十分活泼。氡有许多不稳定的同位素，就稀有气体的标准而言，是十分稀少的，丰度极低。但是由于本身是放射性的，采用放射性探测方法测定氡，在某种意义上说比测定其它稀有气体更容易。因此，在地球化学找矿和地震预报中广泛采用氡作示踪剂。

在自然界可以区分出三个主要产生稀有气体的核过程。

（1）在宇宙演化历程中的元素形成阶段，核的形成是由轻到重，轻核聚变形成各种核素。在这一阶段形成的稀有气体我们称为原始稀有气体。这一阶段稀有气体的产额和同位素组成取决于核反应的天文物理条件和稀有气体原子核本身的特征。按自然界元素起源的现代理论（Burbidge et al.，1957；Trimble，1975）可用八个核反应过程来描述元素的形成和解释现今的元素丰度曲线。这八个过程是：氢燃烧过程；氦燃烧过程；α-过程；e-过程；s-过程；r-过程；p-过程和 x-过程。这些过程的简单描述及所形成的稀有气体同位素列于表 11.8 中。

表 11.8　形成元素的过程

核过程	描述	产生的主要稀有气体同位素
氢燃烧过程	氢燃烧是恒星的主要能源，主要生成氦其次为碳、氮、氧、氟、氖和钠的同位素	^{3}He, ^{4}He, ^{21}Ne, ^{22}Ne
氦燃烧过程	^{12}C 和 ^{16}O 是这一过程的主要产物，其次为 ^{20}Ne、或许尚有 ^{24}Mg	^{20}Ne
α-过程	为连续俘获 α 粒子的核过程，形成 ^{24}Mg、^{28}Si，^{32}S，^{36}Ar，^{40}Ca 或许尚有 ^{44}Ca，^{48}Ti	^{36}Ar
e-过程	平衡过程，在极高的温度和密度条件下形成钒、铬、锰、铁、钴和镍的同位素	
s-过程	缓慢俘获中子过程，时间尺度为 $10^{2}\sim10^{5}a$，主要形成 $23\leqslant A\leqslant40$ 和 $63\leqslant A\leqslant209$ 的同位素	^{38}Ar, ^{40}K—（$\nearrow{}^{40}Ar$，$\searrow{}^{40}Ca$），^{82}Kr, ^{128}Xe, ^{130}Xe
r-过程	快速俘获中子过程，时间尺度为 $0.01\sim10s$，主要形成 $70\leqslant A\leqslant209$ 和铀、钍同位素	^{86}Kr、^{84}Kr，$^{129}I\rightarrow{}^{129}Xe$、$^{131}Xe$，$^{132}Xe$
p-过程	为质子俘获过程，主要形成富质子的同位素	
x-过程	主要形成氘、锂、铍和硼的同位素	

表 11.9　轻稀有气体同位素组成

成因类型	$^{3}He/^{4}He$	$^{20}Ne/^{22}Ne$	$^{21}Ne/^{22}Ne$	$^{40}Ar/^{36}Ar$	$^{38}Ar/^{36}Ar$
原始气体	3×10^{-4}	12～13	0.03	10^{-4}	0.17～0.18
放射性成因气体	2×10^{-8}	0	0.3～1.0	10^{7}	1
宇宙成因气体	2×10^{-1}	0.9	0.95	0.01	0.65

（2）放射性衰变及由这些过程诱发的核反应所产生的放射性成因气体。

（3）宇宙射线同物质相互作用，散裂反应产生的散裂成因（或称宇宙成因）气体。

因此，根据稀有气体组成的知识可以估算样品中每一种成因类型气体的贡献，从而

使我们可以获得样品成因条件的重要信息。

某些陨石中含有大量的稀有气体。它们的同位素组成特征表明，不是在原处核反应产生的，而是来自其它地方。这类气体我们称为原始的或俘获的气体。在陨石中至少含有两种类型的原始稀有气体（Gerling and Levskii，1956；Zähringer，1962；Merrichue et al.，1962；Signer and Suess，1963；Pepin and Signer，1965）。第一种成分称为太阳型组分或A型组分，含有近似太阳风稀有气体比值的气体，它表明太阳型成分是被俘获的太阳风粒子。在月球土壤和角砾岩中所发现的组分与它相同。这可作为进一步的证据（Eberhardt et al.，1970；Hohenberg et al.，1970；Kirsten et al.，1970；Marti et al.，1970；Pepin et al.，1970）。

第二种组分称为行星型组分或B型组分。它相对于太阳型组分富集重的稀有气体。地球大气被认为是行星型组分的一种变形（Fanale，1971）。

虽然在太阳系中有两种不同类型稀有气体组分的观念始终是正确的，但是随着研究工作的不断深化和大量的实验数据的积累，它们可以进一步被划分为若干亚类。根据它们的同位素组成特征或元素丰度比可以鉴定这些次一级组分。

陨石的逐段加热实验研究证实太阳型和行星型组分均存在次一级的结构（Reynolds and Turner，1964；Manuel，1967；Black and Pepin，1969）。行星型氙组分通常被称为AVCC，即平均碳质球粒陨石组分（Krunmenacker et al.，1962；Marti，1967a）。Reynolds和Turner（1964）指出AVCC组分至少含有三种组分。球粒陨石中的行星型组分主要保留在用HC1和HF两种酸处理陨石所得到的残渣中（Lewis et al.，1975. 1976；1977a，1977b；Phinney et al.，1976；Srinivasan et al.，1977；Frick，1977；Frick and Moniot，1977）。对这些酸不溶残渣的物理和化学特征的鉴定虽然存在种种分歧（Frick and Reynolds，1977），但可以肯定的是，它们含有各种比例的细粒的（<100Å）晶质碳、铬铁矿和尖晶石以及一种隐晶质，被称为“Q”的铁硫化物（Lewis et al.，1975）．Sabu和Manuel（1980）提出，行星型组分是两种同位素和元素均不相同的组分的混合物。分别被称为X型组分和Y型组分。Y型组分几乎不含有与氦和氖有关的组分。按Sabu和Manuel的命名法，上面我们所讲的太阳型组分被称S型组分。

Black和Pepin（1969）提出存在两种以上的俘获氖组分。可区分出五种类型的氖：Ne-A、Ne-B、Ne-C、Ne-D、和Ne-E。它们不同程度地同氦、氩和氙的组分相关（Black，1972a—1972c）。其后的研究又将Ne-A和Ne-E细分成：Ne-A^1、Ne-A^2、Ne-E（L）和Ne-E（H）（Alaerts et al.，1980；Eberhardt et al.，1979）和第八种氖组分Ne-O（Eberhardt，1978）．Ott等（1984）提出了另一种新的俘获氖组分Ne-U。

引起自然界稀有气体同位素组成变化的过程可以概括为两大过程：核过程和物理过程。

核过程包括：

（1）现在还存在的和已经灭绝的原始放射性核的放射性蜕变，比如^{235}U、^{238}U、^{232}Th、^{40}K、^{129}I和^{244}Pu等；

（2）高能原始宇宙射线或次生粒子诱发的散裂反应；

（3）中子俘获反应；

（4）其它核反应。

表 11.10 天然氦同位素组分

(Alexander, 1978)

气源和过程	^{3}He	^{4}He
气源		
太阳型 He-B	$(3.79\pm0.40)\times10^{-4}$	1.00
	$(3.9\pm0.3)\times10^{-4}$	1.00
太阳型 He-D	$(1.5\pm1.0)\times10^{-4}$	1.00
月球土壤中的太阳型组分	$(3.69\pm0.12)\times10^{-4}$	1.00
太阳风	$(4.26\pm0.22)\times10^{-4}$	1.00
行星型 He-A	$(1.43\pm0.40)\times10^{-4}$	1.00
He-C	$(4.1\pm1.0)\times10^{-4}$	1.00
地球大气	$(1.399\pm0.013)\times10^{-6}$	1.00
上地幔	$\sim10^{-5}$	1.00
核过程		
α-蜕变	$10^{-5}\sim10^{-10}$	1.00
散裂	0.1～0.3	1.00
$^{3}H\xrightarrow{\beta}{}^{3}He$	1.00	0.0

物理过程包括：

(1) 分馏效应过程，与质量和其它更复杂的参数有关系。如电离势、范德瓦尔斯力、原子大小、溶解热等；

(2) 不同来源的同位素组分的混合。

任何一个样品中稀有气体同位素组成是每一个样品所经受的物理和核过程的复杂记录。

表 11.11 天然氖同位素组分

(Alexander, 1978)

气源和过程	^{20}Ne	^{21}Ne	^{22}Ne
气　源			
太阳型 Ne-B	12.52	0.0335	≅1.000
太阳型 Ne-D	14.50	—	≅1.000
月球土壤太阳型组分	12.80	0.0318	≅1.000
太阳风	13.70	0.033	≅1.000
行星型 Ne-A	8.20	0.025	≅1.000
Ne-C	10.60	0.042	≅1.000
Ne E	≤1.5	≤0.023	≅1.000
地球大气	9.80	0.0290	≅1.000
核过程			
全岩（镁）散裂	～0.8	～0.9	≅1.0
钠的散裂	—	0.34	≅1.00
$^{22}Na\xrightarrow{\beta^+}{}^{22}Ne$	0.0	0.0	≅1.00
$^{18}O(\alpha, n)^{21}Ne$	0.0	≅1.00	0.0
$^{24}Mg(n, \alpha)^{21}Ne$	0.0	≅1.00	0.0
$^{19}F(\alpha, n)^{22}Na\xrightarrow{\beta^+}{}^{22}Ne$	0.0	0.0	≅1.00

表 11.12 天然氩同位素组分

(Alexander, 1978)

气源和过程	^{36}Ar	^{38}Ar	^{40}Ar
气源			
太阳型 Ar-B	≈1.000	0.186	
太阳型 Ar-D	≈1.000	0.167	
月球土壤太阳型组分	≈1.000	0.188	<0.37
行星型 Ar-A	≈1.000	0.192	$\leqslant 1.4\times10^{-3}$
Ar C	≈1.000	0.244	
地球大气	≈1.000	0.187	295.5
火星大气	≈1.000	0.20	3 000
核过程			
^{40}K 蜕变	0.000	0.000	≈1.000
散裂	0.6~0.7	≈1.000	0.18~0.23
$^{35}Cl\ (n,\gamma)^{36}Cl \xrightarrow{\beta^-} {}^{36}Ar$	≈1.000	0.000	0.000
$^{35}Cl\ (\alpha, p)^{38}Ar$	0.000	≈1.000	0.000

表 11.13 天然氪同位素组成

(Alexander, 1978)

气源和核过程	^{78}Kr	^{80}Kr	^{82}Kr	^{83}Kr	^{84}Kr	^{86}Kr
大气	0.610	3.960	20.22	20.16	100.0	30.55
	0.6087	3.9599	20.217	20.136	100.0	30.524
AVCC	—	3.935	19.95	20.02	100.0	30.86
	0.594	3.910	20.20	20.15	100.0	30.96
	0.597	3.919	20.149	20.170	100.0	30.975
月球 SUCOR	—	3.848	19.904	19.997	100.0	30.973
月球 BEOC12001	0.593	3.885	20.046	20.085	100.0	30.497
散裂 无球粒陨石	17.9	49.5	76.5	100.0	63	—
散裂 铁陨石	38	68	87	100.1	14	0.00
散裂 月球玄武岩 10057	16.6	49.6	74.1	100.0	33.3	0.00
$^{79,81}Br\ (n,\gamma,\beta^-)^{80,82}Kr$	—	225	100.0	—	—	—
$^{82}Se\ (n,\gamma,\beta^-)^{83}Kr$	—	—	—	100.0	—	—
$^{82}Se\ (\beta^-,\beta^-)^{82}Kr$	—	—	100.0	—	—	—
^{238}U (自发裂变)	—	—	—	0.32	1.58	12.78*
^{244}Pu (自发裂变)	—	—	—	—	—	1.9*

* 相对于 ^{136}Xe 裂变产额=100

表 11.14 天然氙同位素组成

(Alexander, 1978)

气源和核过程	^{124}Xe	^{126}Xe	^{128}Xe	^{129}Xe	^{130}Xe	^{131}Xe	^{132}Xe	^{134}Xe	^{136}Xe
地球大气	2.360	2.199	47.10	648.9	100.0	519.8	660.0	256.2	217.7
	2.335	2.176	47.08	650.5	100.0	522.4	661.4	256.7	218.2
	2.337	2.180	47.15	649.6	100.0	521.3	660.7	256.3	217.6
AVCC	3.02	2.70	51.41	—	100.0	507.8	620.0	236.8	199.9
	2.80	2.52	50.16	634.8	100.0	505.3	620.0	236.2	198.4
	2.85	2.55	51.00	—	100.0	508.1	621.9	237.6	199.6
月球土壤(表面相关) SUCOR	2.89	2.63	50.90	637.8	100.0	499.0	606.6	225.2	182.7
月球土壤(表面相关) BEOC12001	2.90	2.59	50.38	635.4	100.0	498.0	606.2	223.9	181.8
月球土壤(表面相关) 14259	3.085	2.70	50.91	629.91	100.0	497.69	607.6	225.2	182.79
Pesyanoe 陨石太阳型组分(100C)	2.97	3.21	50.30	630.9	495.2	606.1	221.2	178.8	
火星大气	—	—	—	250.0	—	—	100	—	—
^{129}I(β^-)^{129}Xe	—	—	—	100	—	—	—	—	—
CCF Renazzo	—	—	—	—	—	13	16	72	100
CCF Allende(全岩)	—	—	—	—	—	21	41	71	100
CCF Allende(残渣)	1	0.4	2.9	—	—	15.6	9.2	67.1	100
^{244}Pu(自发裂变) Pasamonte	—	—	—	—	—	25.2	88.2	93.8	100
^{244}Pu(自发裂变) 白磷钙矿	—	—		4.8	—	24.6	88.5	93.9	100
^{244}Pu(自发裂变) 人造^{244}Pu	—	—		—	—	25.1	87.6	92.1	100
散裂 无球粒陨石	57	100	153	84	86	250	60	—	—
散裂 铁陨石	98	100	112	122	3.1	134	20	8	—
散裂 月球玄武岩 10057	55	100	156	100	97	728	31	2	—
^{130}Ba(n,γ,E.C.,E.C.)^{131}Xe	—	—	—		—	100	—		—
^{128,130}Te(β^-,β^-)^{128,130}Xe	—	—	0.063	—	100	—	—	—	—
^{128,130}Te(n,γ,β^-,β^-)^{129,131}Xe	—	—	—	297	—	100	—	—	—
^{238}U(自发裂变)	—	—	—	0.04	—	8.31	57.44	81.63	100
^{127}I(n,γ,β^-)^{128}Xe	—	—	100	—	—	—	—	—	—

三、稀有气体地球化学研究

利用稀有气体同位素探索种种地球化学和物理过程具有重要的理论意义和广泛的应用前景，涉及地质、地球化学研究的众多领域。

(1) 核地质学研究

放射性成因稀有气体是地球稀有气体的主要成分。在地球年龄范围内放射性成因稀有气体的积累量与地球铀、钍和钾的总储量密切相关。这是一个敏感的地球化学和地球物理问题，因为放射性元素释放的能量是现代地球的主要热源之一。稀有气体作为各种核过程的产物，可用以估计地球核转变类型、核转变规模、能量及其对地球演化的巨大影响。

(2) 大气、水圈及沉积岩

空气中保存了大部分地球稀有气体。它直接提供了地球大气演化的有关资料。海洋中地球原始氦的发现是稀有气体地球化学研究中最重要的成果之一。它第一次直接证明地球仍含有有意义量的原始^{3}He。沉积岩中主要是俘获的大气稀有气体，它可以反映沉积环境和沉积条件，反映沉积岩的变质作用史。通常认为沉积岩中的稀有气体是地球大气稀有气体的一个组成部分，可用以探索大气圈的演化历史。

(3) 大陆地壳岩浆岩

大陆地壳岩石年龄较老，含有丰富的放射性元素，以放射性成因的^{4}He和^{40}Ar占有优势。同时也常常观察到^{238}U自发裂变产生的氪和氙同位素及放射性成因的^{21}Ne和^{3}He。$^{4}He/^{40}Ar$和$^{4}He/^{21}Ne$比值有助于了解区域地质历史、构造环境及岩浆活动状况并用以探讨岩石的成因，物质来源及演化历史。

(4) 海洋玄武岩和其它幔源岩

年轻海洋玄武岩的$^{3}He/^{4}He$比值十分均一，其平均值要比空气值高8倍，代表了上地幔氦同位素的特征比值。在热点区域，$^{3}He/^{4}He$比值远高于海洋玄武岩的平均值，表明热点氦是来自更富^{3}He的地幔源。夏威夷热点的$^{3}He/^{4}He$比值为空气的15倍。海洋玄武岩和热点的$^{3}He/^{4}He$的对比研究，为亏损地幔和富集地幔模式提供了稀有气体同位素证据。

(5) 地幔稀有气体

地幔构成地球的大部分，同时也是地球大气的主要来源。在幔源岩中观察到被俘获的原生放射性成因稀有气体和原始稀有气体表明地幔是不完全脱气的。未亏损地幔的稀有气体组成接近于原始组成，可能是保存了地球形成时的组分。亏损地幔则仅仅是原始地幔的残留物。地幔的$^{3}He/^{4}He$、$^{40}Ar/^{36}Ar$和$^{4}He/^{40}Ar$比值是研究地幔演化、地球脱气模式的重要参数。许多地幔样品中发现的过剩^{129}Xe，无疑是地球原始气体的标记物。过剩^{129}Xe可能来自未亏损的地幔。

(6) 地球脱气及大气的形成演化

几乎普遍认为地球大气是次生的，是由固体地球脱气形成的。稀有气体在研究地球脱气和大气形成演化中起着非常重要的作用。以放射性成因的^{129}Xe和^{136}Xe为依据可很好地论述灾变脱气模式，而放射性成因的^{40}Ar和^{4}He则用以论述大气形成的连续脱气模式。

(7) 地球各圈层的稀有气体的演化模式

空气和海洋之间，以及二者同沉积岩之间不断地经历着大尺度和复杂的相互作用，通常认为空气、海洋和沉积岩中稀有气体的主体为大气组分，几乎普遍认为地球及其它类地行星没有一个原始大气圈。地球现代的大气是次生大气。如果地球的大气是原始的，则它的稀有气体同位素组成应具有宇宙组成（太阳组成），但现代地球大气并非如此。现代

地球大气是固体地球脱气的产物。

地幔高的$^{40}Ar/^{36}Ar$比值，相应的脱气模式认为地幔脱气是迅速的和近于完全脱气。而低的$^{40}Ar/^{36}Ar$比值（比空气比值稍大一点），则被认为是缓慢的和不完全的脱气。上地幔被认为是完全脱气的，因此具有高的$^{40}Ar/^{36}Ar$比值（$\sim10^{4}$），低的$^{3}He/^{4}He$比值（1.2×10^{-5}）。原生的放射性成因^{40}Ar经受了强烈的脱气，原始^{36}Ar则几乎被完全脱气了，同时^{40}Ar浓度极低。下地幔未经受强烈的脱气，仍保持了原始气体的同位素组成特征，$^{40}Ar/^{36}Ar\leqq400$，与空气值接近。$^{3}He/^{4}He$比值较高（3～5）$\times10^{-5}$。通常认为大气-地壳-上地幔对氩来说是一个封闭体系（由于氦的大气逸失作用，氦则并非如此），它与未脱气的下地幔应具有相同的$^{36}Ar/K$比例。在上地幔中，相对于钾，优先丢失氩（^{36}Ar），故具有高的$^{40}Ar/^{36}Ar$比值。

表 11.15 为地球各圈层的稀有气体同位素组成。

表 11.15 地球各圈层的稀有气体同位素组成

圈层	$^{3}He/^{4}He$	$^{40}Ar/^{36}Ar$	$^{4}He/^{20}Ne$	$^{4}He/^{40}Ar$	^{129}Xe
大　气	1.4×10^{-6}	295.6	0.318	5.8×10^{-3}	过剩 6.8%（相对陨石）
地　壳	$10^{-7}\sim10^{-8}$	>295.6	$n\times10^{8}$	>20	—
上地幔	1.2×10^{-5}	$\sim10^{4}$	$>10^{4}$	～2	—
下地幔	$(3\sim5)\times10^{-5}$	～400	$>10^{4}$	—	过剩 8%（相对空气）
太阳系原始值	3×10^{4}	$\leqslant1.4\times10^{-3}$	—	—	原始^{129}Xe

地核中的稀有气体在某些程度上应与陨石母体分异产生的铁陨石金属相类似，尚保持其原始的稀有气体组成特征（表 11.16）。

表 11.16 地核中稀有气体同位素组成

$^{3}He/^{4}He$	$^{20}Ne/^{22}Ne$	$^{21}Ne/^{22}Ne$	$^{40}Ar/^{36}Ar$	$^{38}Ar/^{36}Ar$
3×10^{-4}	12～13	0.03	10^{-4}	0.17～0.18

四、海洋玄武岩稀有气体研究

海洋玄武岩作为地幔喷发物经受海水淬火，含有地幔稀有气体组分在某种程度上可代表上地幔组分（亏损地幔组分）。这类岩石中稀有气体绝对浓度和相对丰度变化都很大。

Graham 等（1993）对来自环 Galapagos 地台海山玄武岩玻璃体和陆地样品的橄榄石斑晶 He 的测定结果表明，在该区的西部和西南部样品中$^{3}He/^{4}He=23R_{A}$，为相对未脱气的地幔柱组分。这种高$^{3}He/^{4}He$比值的样品，仅在热点区，为夏威夷、冰岛、Samoan 等发现过。Galapagos 山和 Loihi 海山，Samoan 的熔岩样品中都具有高的$^{3}He/^{4}He$比值（>20），它们的 Sr-Nd-Ph 同位素比值仅具中间值。如果一个具高$^{3}He/^{4}He$的共同源参与热点火山作用，则其 Sr-Nd-Pb 的同位素组成，应有较高的值。但 Galapogos 和其它具高$^{3}He/^{4}He$值的熔岩的 Sr-Nd-Pb 比值范围不是典型的地幔端元组分值。这意味着^{3}He是来自超铁镁源，而与其它同位素示踪剂的来源不同，高$^{3}He/^{4}He$比值的源可能是在地幔深部或核幔边界，而 Sr、Nd 和 Pb 的同位素组成可是地壳或岩石层再循环进入地幔的结果。

海岛中$^{3}He/^{4}He$值与Sr、Nd、pb同位素比值不相关，反映了再循环矿物所代表的年龄和类型的不同。

Honda等（1993）从夏威夷岛链Loibi和Kilauea枕状玄武岩玻璃体中获得高的$^{20}Ne/^{22}Ne$比值（10.8），他们认为这是三种氖同位素组分混合的结果，即太阳型，核成因和大气成因。由此推测地球原始稀有气体的组成是太阳型的，至少He、Ne是如此。这种"太阳型"假说可以解释来自地幔柱和扩张系统的玄武岩玻璃体，大陆热流体系统中气体，CO_2井气，古金刚石中观测到的He、Ne同位素比值。这给研究地球大气层的起源和演化提供了新的视野。

五、捕虏体稀有气体研究

捕虏体是地幔成因的，结晶形成于地球深部，不易丢失气体或受表面大气污染，捕虏体可以在大气渗透深度之下封闭稀有气体的交换，其同位素比值常常可以反映低程度的空气污染，而熔岩和斑晶相，在岩浆房中或喷发过程中很容易受到脱气和空气的污染。

通过对南非金伯利岩中超基性结核的研究，发现其$^{3}He/^{4}He$从<0.4变化到$4.5R_A$。橄榄石大晶体的$^{40}Ar/^{36}Ar$低于含金云母橄榄岩的$^{40}Ar/^{36}Ar$比值，前者橄榄石的形成深度比后者更深，由此推断地幔中$^{40}Ar/^{36}Ar$比值随深度而减小。金伯利岩中柘榴石-二辉橄榄岩捕虏体研究结果也表明随捕虏体成因深度的增加，$^{40}Ar/^{36}Ar$比值系统地减小。Staudcher等（1991）指出富集地幔（下地幔）的$^{40}Ar/^{36}Ar$比值与大气比值相似。富集地幔样品中高的$^{40}Ar/^{36}Ar$比值是岩浆在上升期间受到亏损地幔源（上地幔源，MORB源，其$^{40}Ar/^{36}Ar$比值高达28 000）的污染的结果。

Poreda和Farley（1992）通过对Samoan岛链残余方辉橄榄岩捕虏体的研究认为下地幔具有高的$^{40}Ar/^{36}Ar$比值（超过5 000）。其捕虏体（含橄榄石、斜方辉石、单斜辉石）中$[^{4}He]=1\times10^{-6}\sim1.3\times10^{-5}cm^3/g$，$^{3}He/^{4}He$比值为$11.5R_A\sim21.6R_A$。如此高的$R$值对捕虏体来说较为少见（一般接近于MOBA的$8R_A$值）。Samoan熔岩$^{3}He/^{4}He$比值（11～$25R_A$）相比，反映了来自Samoan热点源的加入。Savai岛和海山样品中$^{20}Ne/^{22}Ne$值分别为11.35和10.33，这种高的$^{20}Ne/^{22}Ne$比值表明整个地幔为太阳型Ne，而非大气型。$^{40}Ar/^{36}Ar$比值从略高于大气（295.5）至超10 000。捕虏体中^{129}I衰变和铀裂变产物氙使其^{129}Xe、^{134}Xe和^{136}Xe相对于^{132}Xe出现异常。Samoan捕虏体含有源于两个不同的，相对未脱气的高浓度稀有气体源，高的$^{40}Ar/^{36}Ar$比值。大气和地幔的差异（尤其是Ne）可能是由于地幔脱气和大气形成过程并不是同时进行的，或者反映了Ne通过分馏作用从早期地球中大量丢失。

诸多学者提出富集地幔（下地幔）的$^{40}Ar/^{36}Ar$可高过3500～7000。

下地幔$^{40}Ar/^{36}Ar$比值与区域脱气程度的紧密关系，可以给出有关地幔地球化学（例为，亏损、脱气）和地球物理（例如热对流模式）的状态条件。

六、弧后盆地稀有气体研究

弧后盆地，又称边缘盆地，是一种位于洋内弧和大陆之间的巨型复杂盆地，与岛弧

和海沟伴生。出现在现代活动岛弧后面，主要分布在西太平洋边缘，一般位于扩张构造区，与消减作用紧密相关。对弧后盆地年轻的玄武岩玻璃体稀有气体的研究可以提供俯冲消减带之上地幔楔的组成及可能的消减大洋板块卷入的信息。

目前对弧后盆地的研究主要集中在Lau盆地区域。该盆地位于太平洋板块和欧-澳板块之间的交界上，正产生的新的玄武岩层。

Lau盆地氦同位素研究表明，不仅He源与MORB型He（$R=8R_A$）有关，而且在盆地北部和东部发现高的^{3}He和地幔组分，特别是东部峡谷区高的^{3}He与Samoan地幔柱惊人地相似。Lau盆地弧后玄武岩的He同位素组成$R=7\sim22R_A$，即从典型的MORB He（$R=8R_A$）到接近于夏威夷、冰岛及Somoan地幔柱附近热点的R值（$R=27R_A$），Lan盆地的He同位素组成介于上地幔端元组分（MORB，$R=8R_A$）和原始地幔端元组分（$R=35\sim50R_A$）之间，表明深部地幔柱物质的存在。对于上升的地幔柱的垂直通道，至少在700km深处可能受到下降的太平洋板块的撞击，这样在Samoan内上升的地幔柱物质通过Lau盆地中心的扩张轴的地壳扩张作用，改变运移通道。

该盆地地幔源样品He、Ne同位素组成表明，所含地幔原始组分，具太阳型组成（$R=286R_A$，$^{20}Ne/^{22}Ne=13.6$，$^{21}N/^{22}Ne=0.032$）。较重稀有气体（Ar、Kr、Xe）则更相似于大气的组成，这表明岩浆与大气的强烈相互作用，或源于上覆消减板块的再循环组分。

七、金刚石稀有气体研究

金刚石是一种独特的地幔捕虏体，形成于高温高压下，年龄一般很古老，大多为前寒武纪。金刚石对稀有气体有很高的保存性，有可能保存了地幔原始气体。通过对金刚石稀有气体的研究可获得有关古地幔中稀有气体的信息。

金刚石对稀有气体的保存性主要体现在稀有气体的扩散性能上，从半径<1μm的橄辉无球粒陨石金刚石中宇宙成因^{3}He计算得$D/\alpha^2\approx10^{-6}$，给出1 230℃的扩散系数<10^{-14} cm^2/s。地球金刚石1 200℃的扩散系数为$10^{-11}cm^2/s$。在地球时间尺度上，金刚石的中He浓度实际上是不变的。可以说有意义的扩散在金刚石中似乎不可能发生，因为在同一金刚石的各个不同碎片之间可以观察到大量的不均匀性。如果扩散是有意义的，则在金刚石内一定存在平衡均匀性。

为了研究不同温度条件下He的释放特性，对地球金刚石在1 200～1 700℃范围内进行逐段加热实验（Wiens等1994，得到D（^{3}He）$=4.7\times10^{-16}\sim3.2\times10^{-9}cm^2/s$），D（^{4}He）$=3.4\times10^{-15}\sim3.4\times10^{-10}cm^2/s$；在1 200℃金刚石包裹体中有效扩散系数为$\sim2\times10^{-20}cm^2/s$，这样一个体系在地幔温度和金刚石年龄条件下可以有效地加以封闭。

金刚石中稀有气体是捕获来源，但含有几种不同类型的组分：太阳型氦、太阳风氖（$^{20}Ne/^{22}Ne=13.6$），太阳风直接注入氖（Ne-B），太阳耀斑氖（Ne-C，$^{20}Ne/^{22}Ne=10.6$），太阳高能粒子氖（SEP-Ne，$^{20}Ne/^{22}Ne=11.3$）。SEP-Ne可能是地球生长过程中捕获的氖组分。金刚石中$^{21}Ne/^{22}Ne$比值的变化，可能是由于地幔中核反应引起的，比如$^{18}O(\alpha, n)^{21}Ne$或$^{21}Mg(n, \alpha)^{21}Ne$。

地幔和金刚石中氖同位素的演化可归结为：地球中的原始氖（太阳型）在原始大气的流体动力学逃逸期间，通过反应$^{18}O(\alpha, n)^{21}Ne$、$^{24}Mg(n, \alpha)^{21}Ne$产生$^{21}Ne$引起地幔中

Ne 同位素比值变化，形成现今的地幔氖。

通过对地壳变质岩中金刚石的 He 分析同样表明 He 组分是注入的，[^{4}He] $=2\times10^{-4}$ $\sim6\times10^{-4}$cm^{3}STP/g。如果金刚石在其成长期间捕获如此异常大量的^{4}He，必须要求金刚石形成于特别富 He 的环境中，但迄今尚外发现这种环境。看来，金刚石中的氦组分既有原始捕获的，也有后来外界注入的。

八、岩浆岩和矿物稀有气体研究

1. 超镁铁结核

源于大陆地区和海洋地区的超镁铁结核携带有关大陆和海洋岩石演化特征的信息。将结核稀有气体数据按^{3}He/^{4}He-^{40}Ar/^{36}Ar 关系作图可分为三大类：

海洋区：具高的^{3}He/^{4}He 和^{40}Ar/^{36}Ar 比值；

大陆区：具变化的^{3}He/^{4}He 和^{40}Ar/^{36}Ar 比值；

岛弧区：具高的^{3}He/^{4}He 和低的^{40}Ar/^{36}Ar 比值；

根据 He 在不同介质间的分配系数及相关元素的浓度，许多来自大陆岩石中的残留结核可能已在一定程度上丢失了原始的 He、Ar，从而使得放射性成因组分的加入变得有意义。来自大陆区的超镁铁结核可能在其运移至地表之前已在岩石中保存了至少 10Ma，这种结核的形成年龄虽各不相同，但比源于海洋的岩石要老。来自海洋区的超镁铁结核具有与 MORB 相似的稀有气体同位素比值，表明海洋岩石是由同位素组成与 MORB 相近的岩浆生成，形成年龄相对年轻。

2. 花岗岩

花岗岩中稀有气体主要是放射性成因的。放射性成因^{4}He 主要是^{235,238}U 和^{232}Th 的衰变产物，^{3}He 是^{6}Li 与热中子反应的产物，^{6}Li (n，α)^{3}H (β)^{3}He。^{3}He 的产率依赖于锂的丰度和中子流量，而中子源主要是来自大陆地壳上部数米的轻元素的 (α，n) 反应，比如，Na、Al、Si、O、Mg 等。

3. 高压下稀有气体在金属与硅酸盐之间的分配模拟实验

地幔、至少是上地幔，在地球历史时间的早期已普遍脱气。特别是 He，由于具有高的扩散性，可以认为 He 是几乎是完全脱气的。但原始的^{3}He 和^{20}Ne 现在仍从地球内部不断地脱气。有一种见解认为原始 He 是保留在地核中，正缓慢地向上脱气，这就涉及到这一个假定：He 在高压下是优先分配进入金属地核中，而不是优先进入硅酸盐地幔中。Matsuda 等（1993）研究了高压下稀有气体在金属与硅酸盐之间的分配状况。指出稀有气体的分配系数和浓度$_{[金属相]}$/浓度$_{[硅酸盐相]}$，随压力的增加而明显地减少。这可以用理论模型加以解释：在大气压下，硅酸盐熔体的张力比金属熔体的小，随着压力增大，表面张力增大，但增大的比例是硅酸盐熔体比金属熔体小；在很高的压力下，硅酸盐熔体的表面张力可能由于聚合作用而减少，结果造成高压下更多的稀有气体分配进入硅酸熔体中。

金属地核从硅酸盐地幔分离演化可解释为：金属-硅酸盐分配发生在地球生长的晚

期，即发生在地球浅部深度，压力不高的范围，从硅酸盐中分离出来的金属滴沉入地球中心。在浅部深度分离出的金属滴较小，其沉降缓慢，稀有气体可能在金属和周围硅酸盐熔体之间发生平衡分配。随着进一步的沉降，这些金属滴可能越长越大，降沉变快，在沉降的金属滴和周围的硅酸盐熔体之间的稀有气体交换实际上可能停止。因此稀有气体在金属与硅酸盐中分配实质上可能在对应于较低压力的浅部建立。据估计地核的稀有气体含量为$^{20}Ne<3.7\times10^{-12}cm^3STP/g$。此值远低于估算的地幔 Ne 的含量：$1.01\times10^{-8}cm^3STP/g$。为此，如果地核分离发生在平衡环境下，地核仅含有可以忽略的稀有气体的量，那么地核分离一定发生在非常密集的原始大气的条件下或发生在与上述地核形成情况完全不同的环境，比如非平衡分配。

4. J 型铁镍矿物的起源

J 型铁镍矿是一种稀有的天然 Ni-Fe 合金，1892 年发现于美国俄州西南的深层橄榄岩岩体中。一般天然的 Ni-Fe 合金存在于蛇纹石化的超镁铁岩石中的铁镍矿中，颗粒很小。J 型铁镍矿物很特别，体积较大，可达 kg 级大小。有人认为 J 型铁镍矿物不是蛇纹石化作用形成的，而是直接起源于深部地幔，即来源于地核-地幔交界处。为阐明其成因，曾有诸多学者对其所含稀有气体特征进行研究（表 11.17）。

表 11.17　J 型铁镍矿物中的稀有气体

时间	$^3He/^4He$	$^{20}Ne/^{22}Ne$	$^{21}Ne/^{22}Ne$	$^{129}Xe/^{130}Xe$
1977	$2.4\times10^{-5}\sim4\times10^{-5}$	11.8	—	过剩
1978	$8.4\times10^{-5}\sim3.9\times10^{-4}$	10.4～8.9	0.0323～0.355	—
1979	7.4×10^{-4}	—	0.032	—
1979	—	—	≤0.034	无过剩^{129}Xe
1981	$1.2\times10^{-5}\sim1.2\times10^{-4}$	—	—	—
1990	$3.5\times10^{-6}\sim1\times10^{-5}$	空气值（9.8）	空气值（0.029）	空气值

从表 11.17 中可看出$^3He/^4He$ 比值很高，这种高比值可能是矿物中含有宇宙成因^3He之故。这种矿物可能与其它普通铁镍矿物一样，形成于近表面，He 是来源于仰冲蛇绿岩和下伏大陆地壳，或含有大气成分（因其$^{40}Ar/^{36}Ar=302\sim381$）。

九、结语

近年来稀有气体同位素地球化学研究更有许多激动人心的进展。比如，地幔中太阳型轻稀有气体的发现，火山岩中宇宙成因稀有气体的鉴别，大洋中脊热流和^3He 流的密切相关关系的进一步证实以及氦同位素地球化学成功地应用于构造物理学研究，探讨现代构造活动。最近的研究更加深了对稀有气体基本性质的了解。比如，对硅酸盐熔融体和晶体之间稀有气体的分配作用，大气氙同位素分馏作用和地幔脱气的理论研究已取得重要成果。稀有气体宇宙化学研究领域的重要发现，包括在 SNC 陨石中发现火星型稀有气体，在原始陨石星际尘中发现 AGB 恒星核合成的稀有气体。

稀有气体同位素地球化学（和宇宙化学）作为一门新兴的前沿学科具有广阔的发展

前景。

同天体物理学结合，进一步研究太阳系各天体的稀有气体及其同位素组成特征将深化人类关于银河系演化、恒星核合成理论的知识，阐明太阳系物质来源、形成和演化理论，并用以探讨行星及其大气的形成和演化规律。

稀有气体作为研究地幔-地壳-大气演化的成因标志，将用以阐明原始地球物质的分异作用，地球大陆地壳、水圈、大气圈的形成规律，阐明地幔的不均一化学组成特征以及地壳-地幔的演化规律。

地球物质中原始宇宙成因组分的发现和研究（诸如：金刚石中太阳型稀有气体、火山岩中宇宙成因稀有气体及深海沉积物中地外稀有气体）不仅会加深人类对地球本身的认识，更有助于阐明地球作为太阳系一员，自身的成因及其与太阳系的密切关系。

稀有气体的全球脱气过程，特别是氦同位素与地质构造的密切关系，可作为构造活动指标，在地质构造研究领域，对现代全球板块运动理论的发展提供有益的资料，并有助于阐明构造活动带和地震活动的密切关系和作为一种重要的地震预报手段。

随着人类对成岩、成矿规律认识的深化，对矿产资源日益增长的需要，探索成矿物质来源于地球深部，幔源物质的可能性，已成为一个创新的研究课题。稀有气体无疑是一个重要的矿床成因标志。

石油、天然气地球化学研究领域将进一步应用稀有气体阐明石油、天然气的源岩特征，石油、天然气运移的规律，作为判识天然气成因类型（油型气、煤型气等）的重要地球化学指标。特别是氦（^{3}He）和氙（^{129}Xe）同位素将是论述来自地球深部，非生物（无机）成因天然气的重要依据。稀有气体也是一种有效的石油、天然气地表地球化学勘探指标。

探索地下水，特别是地热水的稀有气体特征，将获得水源和历史的重要资料，为水资源、地热资源的开发利用提供依据。海洋稀有气体研究，特别是地球原始稀有气体的发现，不仅丰富了人类的稀有气体地球化学知识，而且有助于阐明全球构造运动的规律，并可用以研究海洋环流、沉积环境和成岩作用。

稀有气体是各种天然核过程的产物，可以用来研究各种地球核过程的规模，核能对地球演化的意义。同时也是核物理学家研究天然核过程的重要研究对象。

稀有气体本身作为一种重要的自然资源，在人类科学研究、国防建设、工业发展以及日常生活中，将有广阔的前景。

第六节　温泉气体地球化学

我国温泉的形成和分布，受我国地质构造特点和其在全球构造中所处部位的控制。其中高温（>150℃）地热带的形成和展布，与岩石圈板块的发生、发展和演化有着密切的联系。全球性的地热带一般都出现于地球表面各板块的边界附近，并大致可以分为三种类型：

1. 陆-陆碰撞型：在板块聚汇或陆-陆碰撞造山带，由地壳和岩石圈变形诱发的深部过程形成热壳型板缘地热带；

2. 岛弧型：板块消减带，俯冲重熔侵位，形成火山岛弧型地热带；

3. 洋脊型：地幔物质上涌，新板块滋生和扩张，形成大洋中脊或中隆地热带。

低温（<90℃）和中温（90～150℃）地下热水的出露和分布，与板内的一些活动性深断裂和沉积盆地的发育和演化有关。

温泉气体地球化学研究不仅提供与地热活动、地热资源有关的重要资料，而且可获有关现代构造活动、地震活动和地下岩浆活动与火山活动的重要信息。

一、岩浆活动与火山

火山活动是我们熟知的一种地质过程。这一过程把大量气体从地球内部带了出来，包括 H_2O、CO_2、CO、CH_4、N_2、H_2S、NH_3、H_2 和稀有气体等。但必须指出的是，各种类型的火山在喷发作用中会发生再循环；在喷气过程中空气会直接注入或通过取样混入。因此几乎不可能通过鉴定火山喷气的化学组成来确定喷气的原生气体特征。但从同位素组成的角度，可以达到这一目的。大多数火山喷发的 $^3He/^4He$ 比值都比空气高，甚至接近“地幔值”。现今全世界的活火山都同洋壳重新混入地幔的消减带有关。消减带喷出的气体以含原生的氦为特征，相应地具有高的 $^3He/^4He$ 比值，但低于地幔值。通常认为放射性成因氦的加入引起了地幔氦和放射性成因氦发生混合作用，使得氦同位素组成变化广泛。

温泉是地球内部挥发性气体进入大气的主要通道，因为它们为数众多，而且分布广泛。泉水的氢、氧同位素组成令人信服地表明，几乎所有的温泉都是再循环的地下水。温泉气体主要来自大气或上部地壳。仅有少部处于特殊地质构造背景的温泉，含有来自深部的地球原始气体组分。

这里将通过对中国云南腾冲火山区温泉气体地球化学特征的研究，探讨该区岩浆活动和火山活动问题（表 11.18）。

表 11.18　腾冲火山区温泉气体化学组成和同位素组成

编号及采样点*	$^3He/^4He$ ($\times10^{-6}$)	R/R_A ($R_A=1.4\times10^{-6}$)	$^4He/^{20}Ne$	$^{40}Ar/^{36}Ar$	$\delta^{13}C_{CO_2}$ (‰)	$\delta^{13}C_{CH_4}$ (‰)
1. 黄瓜菁	6.02	4.30	1	298.7	−2.87	−19.2
	5.75	4.11	193	291.7	−2.70	−19.6
	5.89	4.21	128	302.2	−3.70	−19.4
	5.63	4.02	17	297.3	−3.00	
2. 硫磺塘	5.01	3.58	4.8	297.3	−2.81	−20.2
3. 澡塘河	4.00	2.88	0.7	297.0	−3.49	−16.6
	3.29	2.85	0.7	296.2	−4.90	−19.6
	3.27	2.34	0.41	291.6	−5.00	−19.8
4. 热水塘	4.59	3.29	50	288.7	−2.68	
5. 大滚锅	5.40	3.86	6	297.9	−3.00	−20.0
6. 小滚锅	5.46	3.90	9	301.0	−2.90	−21.4
7. 郎蒲	3.21	2.29	1.1	280.0		
8. 瑞滇	0.69	0.493	33	298.7	−3.87	
9. 瑞滇	0.69	0.493	33	293.0	−1.01	
10. 石墙	0.93	0.664	0.76	299.7	−3.25	
11. 迭水河	4.48	3.20	20	305.0	−5.23	
	5.89	4.92	30	291.5	−6.70	
12. 和顺乡	7.18	5.13	24	301.5	−6.20	

* 表中同一采样点的多个数据为同一地方不同泉水出露点

腾冲火山区位于印度板块的欧亚板块碰撞边界的东侧，喜马拉雅-缅甸弧构造带，由于印度板块向北与欧亚板块的强烈挤压、碰撞形成了一系列近南北，北北东向的张性或张扭性断裂。腾冲火山分布于此断裂区内，西和密支那地震区紧邻，南和缅甸的掸崖火山区、长布韦物火山区、曼德勒火山区形成北北东向的链状排列。东西宽 40km，南北长 90km 的范围内，腾冲火山区有第四纪火山 70 余座。其火山锥（口）分布于北北东与北北西向“X”型断裂交叉处。腾冲火山活动始于中新世，上新世以后活动增强，晚更新世达到高潮。最近的一次火山（打莺山火山）喷发时间为 1609 年，至今腾冲火山已休眠了 380 多年。腾冲火山区火山期后现象明显，区内温泉和热泉广布，类似于世界上活火山区分布的温泉，具有各种地热显示：水热爆炸、热泉、温泉、喷泉、喷气孔、硫质喷气孔等。地表自然硫、硅华、钙华发育。

中国新生代火山活动与新生代构造活动密切相关，这一构造活动又受全球板块运动的制约，地处印度板块和欧亚板块之间的冈底斯山-腾冲火山带，在两板块近南北向挤压的作用下，沿东西向分布。云南腾冲火山区位于该带的东南端，火山沿南北构造线分布。对于腾冲火山活动规律的探索将使我们获得关于腾冲火山是死火山，还是活火山，是否存在重新喷发的可能性的重要信息。通过对下述事实的讨论分析，将会获得这些问题的答案。

1. 腾冲火山活动的发展演化史

腾冲火山活动始于中新世，上新世以后活动增强，晚更新世达到高潮，岩浆活动是不连续的。Rb-Sr 等时线年龄表明火山喷发时间间隔越来越短，频率越来越快（佟伟和章铭陶，1989）。最近的一次火山（打莺山火山）喷发发生在 1609 年，至今 380 多年。

2. 构造背景

新生代以来印度板块与欧亚板块的碰撞，以及太平洋板块自东向西推挤的叠加作用，致使现今云南地区形成以南北向为主，相间存在东西挤压的现代构造应力场的格局（阚荣峰等，1977）。在此应力场作用下，腾冲地区除上述南北向断裂和“弧形”构造等主干构造频繁活动外，其间尚发育着一系列共轭剪切断裂。新生代火山喷发，热泉分布以及现代频繁的地震活动受到弧形构造带的严格控制。

3. 地热活动特征

该地区类似于世界上活火分布区高温地热田新呈现的种种地热显示，如热泉、沸泉、喷泉、喷气孔、硫质喷孔等高温泉的分布与现代火山和岩浆活动密切相关。腾冲地区具有高的热值（$>100mW/m^2$，王钧等，1990）。地震波层析结果表明，腾冲附近地区从地壳到地幔都是低速区（陈增善，1990）。

4. 地震活动特征

火山地震是一种非构造地震，其成因是由于火山喷发或火山之下岩浆活动而伴随的地震活动。地震活动是火山喷发过程主要的前兆活动之一。历史资料表明，区内的火山

喷发和地震活动是同步发生的，1961年6月12日，位于腾冲县城东南6km的玉璧山发生的$M=5.8$级地震，震源深度为0 km，极震区烈度达8度。这是一典型的火山地震，震源机制P波初动解属拉锥型，为冲击型震源。腾冲火山区的地震活动特征和世界其它火山地震区活动特征相似，即地震活动频度高，但强度不大，且多数以群震形式出现，震源较浅（姜朝松，1990）。

5. 气体地球化学特征

腾冲火山区高温温泉的地球原始气体，^3He、H_2、CH_4、CO_2的地球化学特征表明，高温地热体系的形成，地幔挥发分的上涌与深部正在活动的岩浆体有关。尽管在死火山地区或深大断裂带高温温泉中也能发现^3He的富集，但这与现代岩浆活动并不一定相关。

腾冲火山区高温温泉的甲烷碳同位素组成（$\delta^{13}C=-16.6‰\sim-21.4‰$）表明，这些甲烷是来自地幔的原始气体组分。$CH_4$是一种强还原性物质，在进入近地表的温泉体系时，由于地下水中O_2的氧化作用，易被氧化成为CO_2。因此，在没有物质来源连续不断地补给的情况下，温泉中很难保留这种组分（CH_4在大气中的平均寿命约在10年左右）。腾冲火山区高温温泉气中原始CH_4的存在表明，一个正在活动的岩浆源，为地球原始CH_4的向上运移，提供了一个不间断的物源。

二、现代构造活动与地震

喷气作用与地震的关系已受到广泛的注意，涉及的气体包括：Rn、He、Hg、CO_2、N_2、Ar、CH_4和H_2等。中国、日本、原苏联、美国等国家的地球科学家在此领域做了大量的工作，积累了丰富的资料。本节将通过云南和四川地震区温泉气体的地球化学特征探讨地震活动中的气体释放效应（表11.19）。

表11.19 温泉气体化学组成和同位素组成

震区	样号	He（$\times10^{-6}$）	H_2（$\times10^{-6}$）	CH_4（$\times10^{-6}$）	Ar（%）	CO_2（%）	N_2（%）	$^3He/^4He$	$^{40}Ar/^{36}Ar$	He/Ar	N_2/Ar	$\delta^{13}C$（‰）
云南省澜沧地震区	YG-01	713	40.2	2 360	1.45	0.15	89.8	$(4.92\pm0.16)\times10^{-6}$	291.3 ± 2.5	4.92×10^{-2}	61.9	−33.2
	YG-02	672	9.74	17 200	0.69	54.3	38.8	$(4.65\pm0.14)\times10^{-6}$	300.8 ± 1.8	9.70×10^{-2}	56.2	−45.2
	YG-03	168	11.3	111	1.40	24.7	73.1	$(1.29\pm0.04)\times10^{-7}$	300.6 ± 1.5	1.20×10^{-2}	52.2	/
	YHG-01	99.4	6.28	48.1	0.89	24.7	65.1	$(9.67\pm0.24)\times10^{-7}$	299.5 ± 1.8	1.12×10^{-2}	73.3	/
	JHG-03	51.5	1.57	13 100	1.01	13.6	73.6	$(4.03\pm0.11)\times10^{-7}$	288.5 ± 0.5	0.81×10^{-2}	72.3	/
四川省巴塘地震区	YG-08	114	13.0	/	0.95	14.6	76.9	$(1.28\pm0.17)\times10^{-7}$	/	1.20×10^{-2}	81.0	/
	YG-06	4.28	3.14	/	0.59	53.5	44.6	$(5.29\pm0.16)\times10^{-7}$	299.8 ± 1.8	0.072×10^{-2}	75.6	/
	YG-04	2.14	6.28	14.4	0.14	88.9	10.6	$(4.24\pm0.35)\times10^{-7}$	300.5 ± 2.6	0.153×10^{-2}	75.7	/
空气		5.24	/	1.64	0.934	0.031	78.1	1.40×10^{-6}	295.0 ± 1.1	0.056×10^{-2}	83.6	/

云南地区位于世界瞩目的阿尔卑斯-喜马拉雅构造带的南东延伸拐弯处，为印度板块与欧亚板块急剧聚敛的接合带，区域内深断裂发育，岩浆活动频繁而强烈。新生代以来地壳活动强裂、活动性断裂在区域内分布十分广泛。这些断裂控制着第三纪和第四纪沉积盆

地的形成和发展，控制着火山活动及温泉、热泉的分布，也控制着地震活动。迄今云南是我国强烈的地震活动区之一。1988年11月6日在云南省澜沧县境内(N22°54′,E100°6′)发生7.6级地震，震中烈度为8度左右。

1. 地震活动的气体地球化学效应

(1)氮气和氩

温泉气中的 N_2 有多种来源。通常可以根据 $N_2/Ar_{空气}$ 比值来鉴别温泉中 N_2 的成因和来源。地下水主要是来自大气降水。0℃时，水中溶解的 N_2 和 Ar 的比值近似为38。根据温泉气中测得的 N_2/Ar 空气比值，可以将 N2 划分为两种类型，即大气来源的氮气($N_{2\text{-}A}$ 和其它非大气来源的氮气($N_{2\text{-}B}$。温泉气体中的 N_2 除了溶解地下水的大气 $N_{2\text{-}B}$外，尚有其它成因的 $N_{2\text{-}B}$的加入。样品的 He 同位素分析结果表明，He 主要是来自壳内的放射性成因 He。因而，我们可以认为 $N_{2\text{-}B}$也是从壳内各类岩石中释放出来的。氩的同位素分析结果表明，温泉气中的 Ar 的同位素比值为：$^{40}Ar/^{36}Ar$=288.5～300.8，代表了大气成因 Ar 的同位素比值。

地震活动过程中气体的释放与岩石所受的应力作用密切相关，因此与地震活动有直接联系，或者说占主要地位的应是从岩石中脱出的气体。来自大气的气体组分也会带来影响，但笔者认为这种大气组分呈现的地震效应并不占主要地位，甚至在一定场合会成为干扰因素。如前所述，温泉气体中 Ar，主要是大气 Ar，这种随地下水进入的 Ar，对地震活动的响应是不灵敏的。可以推断，直接用 Ar 进行地震预报，并不是一种有效、可靠的地球化学指标。同理，随地下水进入温泉的大气成因 N_2，也是如此。

温泉气中与地震活动有关的 N_2 应是其中非大气成因的，从各种类型岩石中释入出的 $N_{2\text{-}B}$。

鉴于上述讨论，笔者认为采用 N_2 和 Ar 作地震预报指标时，应利用 Ar 的同位素比值 $^{40}Ar/^{36}Ar$，扣除大气 $N_{2\text{-}A}$。依据 $N_{2\text{-}B}/N_2$ 探讨地震活动过程，较用 N_2/Ar 为好，直接应用 Ar 和 N_2 的浓度变化，则可能会得到某些与地震活动无关的错误信息。

(2)氢气

活动断层带，新断层形成或旧断层复活过程中，由于硅酸盐被研磨可以从结晶水或孔隙水产生 H_2。镁-铁硅酸盐的蛇纹石化也将产生 H_2。同时，值得注意的是，含有类似铁的变价元素，如 S、N 和 Mn 等存在多种价态，在一定场合与 H_2O 作用可能产生 H_2。温泉气中的 H_2，可能有上述诸多的来源，在地震活动过程中岩石受应力作用时，将被释入出来，成为地震活动的一种表征，作为温泉气体的一种微量气体组份，H_2 对地震活动的响应力将十分灵敏，而且与 He 具有近似相关的同步变化(图11.12)。

(3)氦气和氦同位素组成

大多数温泉气 He 的同位素比值很低(10^{-7}～10^{-8})。低的 $^3He/^4He$ 比值通常被认为是在地质历史时期内，地壳岩石中放射性元素蜕变产生的 ^4He 的贡献。表(11.19)中给出的 $^3He/^4He$ 比值范围为 4.65×10^{-8}～9.67×10^{-7}，无疑是放射性成因的氦。

温泉气中的He及其同位素比值在地震活动过程中显示的效应，对于地震预报具有特殊意义。多数情况下，温泉气中的He是岩石中放射性元素的蜕变产物。^4He作为岩石中铀和钍α-蜕变的产物，由于放射性辐射对矿物晶格造成的损伤以及α-粒子本身所具有的能量，使其不再保存在铀和钍的晶格位置上。再由于He的原子半径小(2.7 Å)，渗透能力强(特别是在硅酸盐矿物中)，这种放射性成因的^4He通常是赋存在矿物晶格缺陷或微裂隙中。He的物理化学特性使得它容易运移而又稳定，它的较小丰度和较强的扩散、渗透能力使得它对于构造扰动具有更大的灵敏度，同时He同位素比值可用来判识其成因类型。因此He和$^3He/^4He$作为地震活动的灵敏指示剂，可以提供有关地震活动的重要而又十分有用的信息。

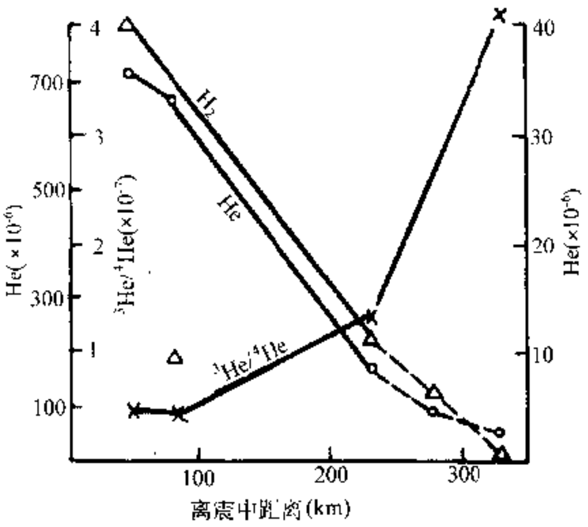


图 11.12　澜沧地震区温泉气中H_2、He和$^3He/^4He$比值及离震中距离的关系

2. 地震能量与气体释放的关系

从图11.12可以看到，澜沧地震区温泉气样的H_2和He浓度的变化，具有密切的相关关系，随采样点离震中区的距离增大，H_2和He的浓度显著地下降。这一事实表明，随其离震中距离的增大；地震活动产生的应力效应减小，从岩石中释放的气体量自然也下降。图11.12中$^3He/^4He$比值随离震中距离增大呈现出的增加趋势，实际上是反映了^4He对$^3He/^4He$比值的影响。如上所述，研究区内温泉气的He，主要是来自壳内放射性成因的^4He。随离震中距离的增大，^4He的加入量减小，因此，$^3He/^4He$比值增大。

澜沧地震的震级为7.6级，巴塘地震的震级为6.7级，根据能量和震级的公式：

$$\lg E = 1.5M_s + 11.8$$

计算得到的地震辐射能(E)分别为1.58×10^{16}J和7.08×10^{14}J

由于地震辐射能的巨大差异，澜沧地震和巴塘地震引起的气体释放效应差异甚大。从表11.19中可以看到澜沧地震区温泉气体中，H_2、He和CH_4的浓度远大于巴塘地震区温泉气体中这些微量气体的浓度。这一事实表明温泉气体的释放量与地震活动的能量大小密切相关。

3. 气体释放机理与运移

研究表明，与地震活动有关的气体释放过程涉及岩石在应力作用下所呈现的力学特征。但迄今对这一问题我们所拥有的知识仅仅是一些粗浅经验和停留在实验室研究阶段。

通常与气体释放有关的力学参数是扩容性，即在非流体静力学应力作用下的一个非弹性体积的应变(体积增大)。扩容性反映了微破碎作用。扩容现象常常被认为是一个关

键的地震前兆现象。在地震前兆观察中，弹性波速的变化，电阻的变化、潜水面的变化以及气体的喷气作用等因素可突出地反映扩容现象。这一现象可解释为，加速微破碎作用通常使喷气效率增加。Honda 等(1982)研究了从各种岩石中释放氦和氩的单轴应力效应，结果表明这些放射性成因气体主要是通过非弹性应变发生丢失。气体被释放的程度将随扩容应变的增加而增大。随着应力的增大，将增大扩容性，结果将增加气体的释放量。一旦这些气体被释放出来，它们将以气态形式或溶解在地下水中，通过裂缝或微孔隙到达地表。这样可以解释一个即将发生地震的震中区及邻区气体喷气的变化。

第七节　深源岩气体地球化学

深部地质研究是当前地球科学发展的前沿领域之一。深部地质研究的重点是上地幔；上地幔的研究核心则是软流层(体)。研究地幔流体(气体)的运动，对于地壳构造(板块、裂谷等)岩浆作用、变质作用、内生成矿作用的影响和参与是气体地球化学领域极富探索性的重要研究方面。深源气体作为深源成矿作用和深部过程的示踪剂已引起我们的特别关注。

对幔源物质诸多样品的 Sm、Nd、Sr、Pb 的同位素组成特征研究表明，地幔的物质组成是不均一的。Apps 等人(1993)指出岩浆脱气其气体组成以 CO_2、SO_2 占优势，表明地幔的氧化性太高，还原性气体 CH_4、H_2 等难以存在。夏林昕等人(1994)采用激光拉曼探针微区分析技术，获得的地幔岩气液包体气体组成仍是以 CO_2 占优势(～98%)，CH_4 和 H_2 小于 5%。

采用逐段加热-质谱分析技术所获结果分别列在表 11.20 中。

表 11.20　气体化学组成(%)

样品		含气量 μl STP/g	CO	H_2	CH_4	H_2S	N_2	CO_2	SO_2
			还原性					氧化性	
河北大麻坪尖晶石-二辉橄榄岩	橄榄石	14	67.18	0.76	0.068	0.016	2.54	29.37	0.065
			68.02					28.44	
	斜方辉石	89	81.96	6.60	0.095	0.30	2.78	8.20	0.014
			88.96					8.21	
	单斜辉石	161	69.96	22.9	0.103	0.40	3.26	3.30	0.005
			93.36					3.30	
	黑色辉石岩	109	76.95	3.76	0.058	0.11	3.76	16.30	0.064
			80.82					15.36	
山东大方山二辉橄榄岩	橄榄石	70	38.5	0.60	0.138	0.034	1.87	58.25	1.06
			39.27					59.31	
	黑色辉石岩	389	8.08	0.412	—	0.045	2.25	41.39	46.49
			8.54					87.88	

实验条件：140℃，真空条件预处理加热到 114℃

1. 幔源包体气体化学组成(表 11.20)

河北大麻坪尖晶石二辉橄榄岩样品气体含量为 14～16l μl STP/g。其中还原性气体 CO、H_2、CH_4 和 H_2S 高达 68.0%～93.6%,N_2 占 2.5%～3.8%,氧化性气体(CO_2 和 SO_2)仅占 3.3%～29.9%;山东栖霞大方山二辉橄榄岩样品气体含量为 70～389 μl/g。还原性气体占 8.5%～39.3%,N_2:1.9%～2.3%,氧化性气体高达 59.3%～87.9%。表明不同地区地幔源样品的气体化学组成是不均一的,其氧化-还原性也存在差异。

2. 玄武岩气体化学组成(表 11.21)

表 11.21 玄武岩气体化学组成(%)

样品	含气量 μl STP/g	CO	H_2	CH_4	H_2S	N_2	CO_2	SO_2
		还原性					氧化性	
河北大麻坪	266	3.45	0.109	0.358	0.049	3.41	64.95	26.7
		3.97					91.65	
山东大方山玄武岩	540	4.25	0.046	0.64	0.25	1.21	36.39	57.21
		5.19					93.60	

气体含量达 266～540μl/g,还原性气体仅 4%～5.2%,N_2:1.2%～3.4%,氧化性气体高达 91.7%～93.6%,表明随玄武岩浆向地表运移过程中,环境氧化性增强,气体以氧化性气体占优势。不同地区样品,CO_2 和 SO_2 的含量差异甚大。

3. 逐段加热结果(表 11.22)

表 11.22 逐段加热气体组成

地区	样品	还原性气体(%)	释放温度(℃)
河北大麻坪 尖晶石-二辉橄榄石包体	橄榄石	82～98	600～1140
	单斜辉石	66～97	600～1140
	斜方辉石	76～89	800～1140
山东栖霞大方山 二辉-橄榄石包体	橄榄石	82～91	800～1140
	斜方辉石	61～99	400～1140
浙江西垄 石榴石-二辉橄榄石包体	斜方辉石	31～59	300～900
	斜方辉石	5～6	1000～1140

从表 11.22 可见,河北大麻坪、山东栖霞样品中还原性气体主要赋存在高温部分,不同地区、不同矿物类型气体释放温度不同,表明其赋存状态不同,高温释出气体,赋存于高能量的位置上。

浙江西垄样品,还原性气体含量较低,最高温部分(1 000～1 140℃)仅有 5%～6%。

4. 高温释放气全中 H_2 占优势(表 11.23)

表 11.23 大麻坪样品中的 H_2(10^{-1}μl/g)

样 品	温度(C)	H_2	CO	CO_2	SO_2
斜方辉石	500	1.7	29.0	61.0	173.4
	600	1.4	77.3	72.9	135.1
	700	7.6	116.1	178.1	7.6
	800	276.8	99.0	44.2	—
	900	1 408.6	103.7	3.6	0.2
	1 000	1 635.7	78.1	0.7	—
单斜辉石	500	2.5	5.6	48.9	212.1
	600	3.1	25.5	103.6	246.6
	700	1.6	65.7	79.3	26.0
	800	37.6	—	80.3	0.2
	900	255.6	23.3	9.5	0.1
	1 000	478.1	8.3	1.5	—
	1 140	456.5	8.3	—	—

H_2 主要赋存在单斜辉石和斜方辉石的高温气体部分(900～1140℃),可高达 98%。这一实验结果可为探索原始地球化学物理条件下,在代表碳质球粒陨石的 Fe-Mg-Si-C-H-O 体系中,平衡矿物组合为:橄榄石、辉石、铁和石墨(或金刚石),为原始未分异的地幔流体的化学组成特征提供了有益的借鉴。

5. 氮同位素组成特征(表 11.24)

表 11.24 玄武岩的氮同位素组成

黑龙江采样地区	样品类型	氮含量(μl STP/g)	释放温度(℃)	$\delta^{15}N$(air,‰)
镜泊湖	粗玄岩	2.90	600	−12.4
方 正	玻基玄武岩	1.27	600	−9.4
虎 林	玻基玄武岩	0.27	600	−21.1
五大连池	白榴玄武岩	3.02	600	−62.9
牡丹江	花岗闪长岩	5.64	600	17.1

表 11.24 给出了黑龙江地区某些深源岩样品的氮同位素组成特征,其中花岗闪长岩的 $\delta^{15}N$ 为 17.1‰,而玄武岩样品的 $\delta^{15}N$ 值均偏负,表明地球深部来源样品亏损^{15}N。

第八节 气体地球化学发展态势

人类社会正面临世纪之交的时代更迭和资源、环境、灾害问题日趋严重的时期。从现

在起到下一个世纪的头一二十年，将会是人类社会发展史上的一个巨大变革时期。地球科学将面临着比以往任何时候都更富有挑战性的复杂格局，同时也正处在一个充满生机与前景的转折点，展示了前所未有的发现和突破的大好时机。气体地球化学在国际学科发展前沿与众多的其它学科交叉渗透，随着研究的深化，不仅会出现许多新的成果、而且必然会形成一些新的科学思维、理论、方法和概念，进而建立和完善气体地球化学学科体系。

气体地球化学是地球科学中的新兴前沿学科，也是人类用以深入认识地球的重要手段之一。气体地球化学通过研究天然气体的地球化学特性，探索地球内部物质的演化、动力学过程。其研究范围涉及地球各圈层，大气→水圈→生物圈→地壳→地幔→地核，从整体进行综合研究，以达到深入认识地球。

对于地球这样一个极为复杂的物理、化学和生物体系的探索，必须吸收当代最先进的科学方法、技术和训练有素的高造诣的科技人才方能实现。

一、天然气地质地球化学研究

1. 常规天然气

天然气是优质的能源和重要的化工原料。世界各国在近 40 年间强化了天然气的勘探和开发，其所获成效非常显著。以天然气的储量、产量为例，1950 年探明储量仅为 8×10^{12} m^3，产量 $1.851\times10^{11}m^3$，但到 1988 年，世界天然气探明储量已达 $1.119\times10^{14}m^3$。近 40 年间储量和产量分别上升 14 倍，其速度是十分惊人的。天然气勘探的巨大成果无疑同天然气地质地球化学理论的发展和突破是分不开的。天然气多种成因类型理论的提出和深化，天然气地球化学特征的系统而完整的研究，不仅发展了天然气地球化学理论，而且直接用来指导天然气勘探实践，大幅度地扩大了天然气的资源量和可采储量，如煤成气成因观点的提出和发展，扩大了找气领域，指明了新的勘探方向，无论在中国还是在国外(如前苏联、荷兰、澳大利亚)均取得了重大突破。

2. 深层石油、天然气

近年来世界各国的油气科学工作者又把注意力移向地球更深处，探索深埋地层含油气性问题。试图通过超深钻井，从理论和实际上获得深层含油气的重要科学信息。

在浅部位探明工业含油气性的世界大多数(70%)含油气盆地(在原苏联 24 个区域中的 18 个)，其沉积盖层厚度超过 6km，只有 10%的含油气盆地进行了深部钻探。这说明在巨厚沉积层的大多数含油气盆地的含油气前景尚未查明。尽管对 6km 以下深部位的研究程度很低，但仍有 21 个含油气盆地(在原苏联有 4 个)在超深部位的含油气性得取了证实，并发现了 75 油气藏(在原苏联为 5 个)。

对形成于不同时代和古动力学环境下的含油气盆地底部层位的研究还仅仅是开始。含气盆地深部明显的特点是具有决定于裂谷成因作用的地球动力学环境。地下裂谷系统沉积厚度大，可能形成大型和特大型油气田。在基岩中已发现数百个油气田。

世界上有许多含油气区的地下裂谷。同时在深部还广泛分布有残存被动边缘环境，4～8km 深处的大量油气储量(石油 63%，天然气 53%，凝析油 86%)同这类环境前关。

对深层油气的研究不仅会加深我们对浅层油气地质地球化学理论的理解，而且会拓宽、发展现有油气成因理论。改变我们关于高温和高压条件下油气生成、运移、聚集和油气藏保存过程的概念。

油气的生成　按传统的油气生成理论，生油温度在 60～120℃。但在深层，6km 以下温度达到 230～290℃，要求 C_{15}^{+}烃类在此高温下是稳定的，这势必重新审定现代有机地球化学的某些观念和理论。具体说，当温度高于 150℃，油气的初次运移非但没有停止，而且由于液态烃在气体和水中的溶解度提高，相对渗透率在细粒介质中增加等因素，初次运移速率和温度还会增大。同时关于石油在 150～200℃高温下不稳定性，会发生分解，从而在深部不可能发现油藏的论据也会有所质疑。目前已在墨西哥湾盆地发现了在 200℃以上温度形成的油藏（帕拉顿、巴里湖、哈德松港等油田）。

非生物成因天然气理论可为此提供有益的借鉴。根据非生物成因天然气理论，在地球深部高温高压条件下烃类可以稳定存在。高压条件不仅有抑制烃类系列化合物热分解的作用，而且可以促进烃类的环化作用，聚合作用和凝析作用及向复杂烃类系列的演化。超深钻井所获资料和理论计算表明：在 100MPa，相当于深度为 4km，在甲烷存在的条件下，温度在 150℃至 250℃时，石油也不会分解。

对深层油气的研究，还涉及到地层流体系中 H_2 的问题。H_2 的加入会促进沉积有机物向烃类的转化。深部物质可提供重要的 H_2 源。

聚集和保存　过去认为基地结晶岩是坚固而致密的岩体。超深钻井资料表明，在结晶岩中发现了许多结构松散地带。未压实带和松散带常见于 6km 以下沉积层或结晶岩中。无论是碎屑岩还是碳酸盐地层内储集潜能都较高，而且迄今已经在这些沉积岩中见到了有关的烃类聚集。研究表明，深部地带裂缝或微破碎带不是封闭的，流体可沿这些通道发生运移、储集，深部具有形成大型烃类矿藏的条件。以花岗岩为例：花岗岩的孔隙度可达 0.96%（典型瑞典花岗岩为 0.5%），渗透率为 3×10^{-6}～$2.7\times10^{-5}\mu m^2$，与沉积岩中低基质孔隙度相似。

3. 非生物成因天然气

石油天然气成因理论研究中，争论过百年的一个重大论题，即油气的非生物（无机）成因问题。近 10 多年来已取得重要进展，并有可能获得突破，将为天然气勘探开发提供难以估量的前景，已引起国内外科学家们的高度重视。

二、稀有气体同位素地球化学研究

稀有气体同位素地球化学是气体地球化学研究领域发展较快成果较多的另一个分枝。稀有气体独特的地球化学特性，使得它们在地球科学研究领域具有广阔的应用前景。现今太阳系物质中稀有气体的元素丰度和同位素组成是两个不同核演化阶段的产物。一是太阳系形成之前，在宇宙演化历程中，元素形成阶段的产物，即所谓原始稀有气体。它们是我们获得太阳系早期历史信息的重要来源。另一是自然界各种天然核过程的产物。稀有气体提供了太阳系历史中某些物理过程的真实记录，从而有助于我们了解和阐明太阳系的形成和演化。时间是阐明宇宙、银河系、太阳系和行星形成演化的重要参数，与稀有气

体同位素有关的年代学方法在年代学研究中扮演着重要角色。稀有气体作为研究地幔→地壳→大气演化的成因标志，将用以阐明原始地球物理的分异作用，地球大陆地壳、水圈、大气圈的形成规律，阐明地幔的不均一化学组成特征以及地壳→地幔的演化规律。

稀有气体同位素地球化学研究涉及地球科学的众多领域，已有丰富的积累：

1. 对"固体"地球脱气作用和大气、海洋、沉积岩的研究，获得地球原始大气，现今大气的形成演化信息。研究结果表明，地球没有原始大气，现今的大气是地球脱气作用形成的次生大气。

2. 对地幔物质中稀有气体同位组成特征的研究，提供了地幔脱气、地幔化学组成不均一性和地球深部过程的重要信息。同时为研究其它地球内部过程提供了新的途径和手段。

当前从事稀有气体研究的科学家们所关注的问题可归结为三个方面：

(1)行星体和太阳系外物质中稀有气体元素和同位素的赋存状态；

(2)研究稀有气体在行星科学中的应用；

(3)研究与地球化学和宇宙化学相关的稀有气体的物理(和化学)特性。

三、地震、火山活动的气体地球化学研究

90年代是国际减轻自然灾害10年。灾害已成为人类社会发展面临的共同问题之一。在人类历史发展进程中地震和火山造成的灾害是难以忘怀的，特别是地震的破坏力最大，造成的损失尤为触目。近年来，欧亚地震带的地震活动性起伏状态呈现出增长的趋势。地震灾害的阴影再次威胁着人类社会。地震问题不仅是一个地球物理问题，也涉及地质地球化学的诸多方面，气体地球化学研究无疑在解决地震问题中能发挥其自身的作用。

地震预测是现代科学中的一个最困难最迫切的问题。地震预测包括对未来地震发生的时间、地点和强度三方面的准确测定。但这一科学问题还不能在近期内得到解决。大陆板块内部发生强烈地震的机制和过程是什么？直接揭示地球内部发震区环境变化的手段是什么？均无肯定的回答。

气体作为一种地震预报的手段，从1966年塔什干地震氡的异常显示开始，30年来，众多的科学工作者试图从地震活动中释放气体的现象，获得有关地震活动的重要科学信息。

近10年来，地震活动区，特别是在前苏联、中国、日本和美国，地下水和土壤气中的地球气体被广泛的加以研究，以试图通过监测这些气体的变化，进行地震预报。沿活动断层带通常含有N_2、Ar、CH_4、Rn、He、H_2、Hg、CO_2和其它挥发份的异常高的浓度。这意味着断层是地球内部气体逸失进入大气的重要通道。在许多大地震前，在若干观测站已经观测到某些气体浓度在几小时至几个月的期间内发生变化。其距离可达数百公里。

地球的脱气过程在空间和时间上显然是不均一的，在很大程度上，它受控于地壳内巨大破裂带的分布状态和应力条件。已在断层带上的土壤气和地下水中观察到Rn、He、H_2、CO_2、Hg的异常高浓度，特别是地震活动期，破裂带附近。氦异常的存在，被认为是断层活动的显示。近年来气体同位素组成的变化，如$^{40}Ar/^{36}Ar$、$^{3}He/^{4}He$、$\delta^{13}C_{CH_4}$、$\delta^{13}C_{CO_2}$、$\delta^{18}O$、δD受到强烈的关注。

全球火山活动给人类造成灾害，就其规模远不及地震，但对于过去和现代的火山活动地区仍是值得给予强烈关注的问题。与火山活动有关的地热区的温泉和喷气孔释放的气体，H_2O、CO_2、CO、N_2、He、H_2、CH_4、H_2S、SO_2 及卤素等的地球化学行为和同位素组成特征可用以探讨地下岩浆活动和火山活动规律。

参考文献

[1] 陈墨香等，1994，中国地热资源，科学出版社，260。

[2] 郭占谦、王先彬，1994，松辽盆地非生物成因气的探讨，中国科学，**24**(3)，321～328。

[3] 胡桂兴、王先彬等，1997，原始太阳星云条件下费托反应中的碳同位素分馏，中国科学，**27**(5)，395～400。

[4] 任建国、王先彬，1993，西太平洋上层海水的氦同位素分布，中国科学，**23**(7)，771～777。

[5] 王先彬，1982，地球深部来源的天然气，科学通报，**4**，1069～1071。

[6] 王先彬，1984，宇宙演化的时间序列，自然杂志，**7**，205～212。

[7] 王先彬，1989，稀有气体同位素地球化学和宇宙化学，科学出版社，451。

[8] 王先彬，1990，非生物成因天然气的宇宙化学依据，天然气地球科学，**4**，5～16。

[9] 王先彬等，1992，地震区温泉气体地球化学特征，中国科学，**22**(8)，849～854。

[10] 王先彬等，1993，腾冲火山区温泉气体组分和氦同位素组成特征，科学通报，**38**(9)，814～817。

[11] 王先彬，气体地球化学发展战略研究，地球化学：历史现状和发展趋势，科学出版社(待出版)。

[12] 徐永昌等，1994，天然气成因理论及应用，科学出版社，414。

[13] Burnard, P. G. et. al., 1994, Air Contamination of basaltic magmas; implication for high $^3He/^4He$ and mantle Ar isotopic composition. J. Geophys. Res. **99**, 17709～17715.

[14] Fisher, D. E., 1994, Manthe and atmosphere-like argon in vesicles of MORB glasses. Earth planet. Sci. Lett. **123**. 199～204.

[15] Gold, T. and S. Soter. 1982, Abiogenic methane and the Origin of Petroleum. Energy Explor. Exploit, **1**, 89～103.

[16] Graham, D. W. et al., 1994, Mantle Plume helium in submarine basalts from the Galapagos platform. Science, **262**, 2023～2026.

[17] Hanan, B. B. and D. W. Graham, 1996, Lead and helium isotope evidence from oceanic basalts for a common deep source of mantle plumes. Science, **272**, 991～995.

[18] Howell, D. G. ed, 1993, The Future of Energy Gases, United State Government Printing office, Washington.

[19] Lupton, gohn E., 1996, A far-field Hydrothermal plume from Loihi Seamount. Scince, **272**, 976～979.

[20] MacDonald, G., 1983, The many origins of natural gas, J. Petroleum Geol., **5**, 341～362.

[21] Matsuda, J. et al.. 1993, Noble gas partitioning between metal and silicate under high pressures. Science, **259**, 788～790.

[22] Richard, D. et al., 1996, Helium isotopic evidence for a lower mantle component in depleled Archean komatiite, Science, **273**, 93～95.

[23] Saxena, S. K. and Fei, Y., 1988, Fluid mixtures in the C-H-O system of high pressure and high temperature. Geochim. Cosmochim. Acta, **52**, 505～512.

[24] Wang, X. B. et al., 1994, Volcanic activity revealed by isotope systematics of gases from hydrothermal springs in Tengchong, China. Proceeding volume of the Yamada Conference, Published by Terra, Sci. Publishing Company, Tokyo, 421～450.

[25] Wiens, R. C. et. al., 1994, Helium isotope diffusion in natural diamonds. Geochim. Cosmochim. Acta, **58**, 1747～1757.